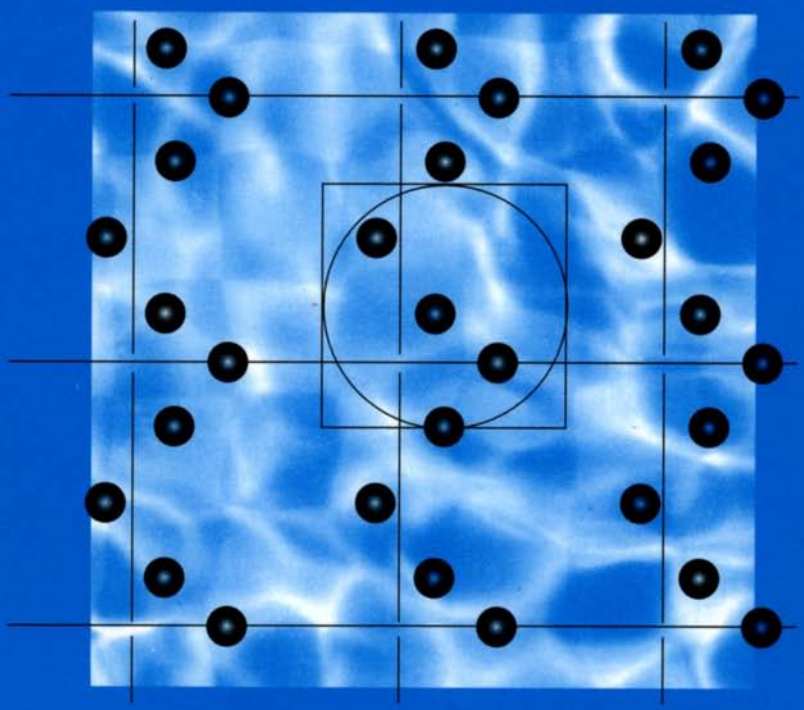
Alain Gerschel

Liaisons intermoléculaires

Les forces en jeu dans la matière condensée



SAVOIRS ACTUELS

InterÉditions / CNRS Éditions

Liaisons intermoléculaires

Alain Gerschel
CNRS
Université Paris-Sud, Orsay

Liaisons intermoléculaires

Les forces en jeu dans la matière condensée

S A V O I R S A C T U E L S
InterÉditions / CNRS Éditions

L'illustration de couverture représente des molécules
d'un milieu fluide au cours d'une simulation sur ordinateur.

© 1995, **InterEditions,** 7, rue de l'Estrapade, 75005 Paris
et
CNRS Editions, 20/22, rue Saint-Amand, 75015 Paris.

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays.

Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et d'autre part, les courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (art. L. 122-4, L 122-5 et L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle).

Des photocopies payantes peuvent être réalisées avec l'accord de l'éditeur. S'adresser au : Centre français d'exploitation du droit de copie, 3, rue Hautefeuille, 75006 Paris. Tél. (1) 43.26.95.35.

ISBN 2 7296 0374 3
ISBN 2 271 05251 3

Table des matières

Avant-propos IX

1. Liaisons physiques. Etats denses de la matière **1**

1.1. Liaisons physiques 1

1.2. Atomes ou molécules 2

1.3. Solides ou liquides 2

1.4. Forces ou potentiels 5

1.5. Forces répulsives 6

1.6. Forces coulombiennes 7

1.6.1. Forces entre ions 7

1.6.2. Forces entre ions et dipôles fixes 7

1.6.3. Forces entre ions et dipôles mobiles 8

1.7. Forces dipolaires 8

1.8. Forces de polarisation 9

1.9. Forces de dispersion 10

1.10. Forces d'association 11

1.11. Forces de transfert de charge 12

1.12. Forces de liaison métallique 13

1.13. Caractéristiques comparées 13

1.14. Bibliographie 17

2. Forces de répulsion. Structures compactes. Mésophases et phases hétérogènes **18**

2.1. Origine 18

2.2. Rayons caractéristiques des atomes et des molécules 21

2.3. Rayons caractéristiques des ions 23

2.4. Structures d'empilement compact 26

2.4.1. Energie de réseau 30
2.4.2. Vibrations thermiques 32
2.4.3. Chaleur spécifique 34
2.5. Ordre orientationnel : cristaux liquides et cristaux plastiques 36
2.5.1. Cristaux liquides 36
2.5.2. Cristaux plastiques 43
2.6. Ordre orientationnel : micelles, membranes, vésicules 46
2.6.1. Etat colloïdal 46
2.6.2. Molécules amphiphiles 49
2.6.3. Micelles 49
2.6.4. Membranes, vésicules 54
2.7. Bibliographie 63

3. Forces coulombiennes. Solvatation ionique 64
3.1. Expressions des interactions 64
3.1.1. Interactions entre ions 64
3.1.2. Interactions entre ions et dipôles fixes 69
3.1.3. Interactions entre ions et dipôles mobiles 73
3.2. Influence de la permittivité relative 75
3.3. Solvatation ionique 80
3.3.1. Solutions d'électrolytes. Stabilité 81
3.3.2. Structures de solvatation 87
3.3.3. Temps de résidence 93
3.3.4. Dynamique de solvatation 97
3.4. Bibliographie 100

4. Polarisation et interactions entre moments moléculaires 102
4.1. Effets d'induction dans un milieu. Polarisabilités 103
4.1.1. Modèle simplifié de champ local 104
4.1.2. Polarisabilité électronique 107
4.1.3 Polarisabilités d'oscillation 109
4.1.4. Polarisabilité d'orientation 111
4.1.5. Energie d'induction 112
4.2. Interactions entre moments moléculaires 114
4.2.1. Interactions entre multipôles fixes 115
4.2.2. Interactions entre multipôles en rotation 117

4.3. Couplage entre le champ électromagnétique et les milieux polaires 119
4.4. Bibliographie 124

5. Forces de dispersion. Liquides moléculaires 126
5.1. Origine et expression de l'énergie de dispersion 127
5.2. Equation d'état des liquides moléculaires 132
5.2.1. Relation du viriel 132
5.2.2. Théories de perturbations 135
5.3. Déterminations expérimentales de la distribution de paires 138
5.4. Fonctions statistiques dépendant du temps 142
5.4.1. Autour de l'équilibre 143
5.4.2. Fonctions et coefficients usuels 146
5.4.3. Fonctions mémoires 149
5.5. Bibliographie 152

Annexe 153

6. Modélisation par simulation numérique des états condensés 159
6.1. Principes de méthodes de simulation numérique 159
6.1.1. Cadre 161
6.1.2. Propriétés calculées 165
6.1.3. Utilité 167
6.2. Mise en œuvre d'une simulation par dynamique moléculaire 169
6.2.1. Equations du mouvement 169
6.2.2. Conditions aux limites 171
6.2.3. Algorithmes 175
6.2.4. Méthode des contraintes 177
6.2.5. Simplifications et vérifications 179
6.3. Mise en œuvre d'une simulation de type Monte Carlo 181
6.4. Champs de forces 185
6.4.1. Trois surprises 185
6.4.2. Systèmes monoatomiques 186
6.4.3. Molécules polyatomiques 188
6.4.4. Protéines 194
6.4.5. L'eau 195
6.4.6. Fluides ioniques 199
6.4.7. Récapitulation 202
6.5. Bibliographie 206

7. Liaisons dans l'eau. Fluctuations. Hydratation **207**
7.1. Formation des liaisons 208
7.2. Caractéristiques communes 209
7.3. Liaisons dans les glaces 214
7.4. L'eau en surfusion 220
7.5. Structures dans l'eau liquide 224
7.6. Fluctuations des liaisons, mobilité moléculaire dans l'eau liquide 230
7.7. Vérifications et implications du modèle de gel 235
7.8. Hydratation 240
7.8.1. Hydratation ionique 243
7.8.2. Hydratation hydrophobe 251
7.8.3. L'interaction hydrophobe 256
7.8.4. L'interaction hydrophile 260
7.8.5. Aspect actif de l'hydratation 262
7.9. Bibliographie 264

Crédits des illustrations **266**
Index **269**

Avant-propos

Cet ouvrage aborde les propriétés des milieux solides et liquides par l'étude des forces maintenant les molécules en contact. La proximité d'un grand nombre de molécules dans les structures compactes (une centaine environ dans les trois premières couches de molécules entourant une molécule centrale) confère à ces liaisons un caractère plurimoléculaire qui les différencie des liaisons chimiques, peu affectées par leur environnement. Le nombre et la proximité des partenaires sont ainsi des facteurs importants de la cohésion dans les états solide et liquide. La mobilité moléculaire s'ajoute à ces deux facteurs pour conférer leur fluidité aux milieux liquides.

L'étude de chaque grande catégorie de force comprend ici une démarche en trois temps. On considère d'abord la nature de la force : son origine, son intensité, sa portée et sa directionnalité. Puis on la caractérise par une expression théorique lorsque c'est possible, ou par une somme pondérée d'expressions si l'interaction est trop complexe (un exemple type en est la liaison hydrogène). Enfin, on montre comment cette force s'exprime dans la structure et la dynamique des milieux condensés en choisissant des exemples de systèmes où son rôle est accentué.

Cette approche qui conjugue l'expérience et la théorie se trouve actuellement appliquée de manière systématique dans une nouvelle méthode scientifique, la modélisation par simulation sur ordinateur. Cette méthode, exposée au chapitre 6, apporte à notre compréhension de la matière un outil d'analyse et de reconstruction entièrement fondé sur la mise en action des forces intermoléculaires.

Le dernier chapitre traite des liaisons dans l'eau, constituant un réseau connectif étendu à tout le milieu, à la fois très mobile et très ordonné. Les propriétés courantes de l'eau sont déterminées par ce réseau de liaisons au point que l'eau liquide peut être décrite comme une assemblée de liaisons en incessantes ruptures et reconstitutions. Il en résulte plusieurs conséquences pour les processus chimiques et biologiques se déroulant dans l'eau, souvent d'une grande complexité : les effets hydrophobes et hydrophiles, par exemple, mettent en jeu un grand nombre de liaisons et se propagent jusqu'à plusieurs dizaines de diamètres moléculaires dans le milieu. Plus fascinante que tout autre liquide connu, l'eau joue aussi un rôle actif dans les propriétés fonctionnelles des biofluides en influant sur la structure et la dynamique des biomolécules dissoutes et sur les signaux électromagnétiques qu'elles captent et qu'elles émettent.

Dans son ensemble, cet ouvrage apporte une méthode de compréhension des propriétés des solides et liquides basée sur les caractères spécifiques des liaisons intermoléculaires. Tout détail du potentiel intermoléculaire s'exprime à la fois dans la structure et dans la dynamique du milieu, et inversement toute particularité observée dans un milieu dense correspond à une caractéristique spécifique du potentiel. Les exemples limités présentés ici illustrent cette réciprocité fondamentale entre les propriétés de la matière et les forces en jeu entre ses molécules.

CHAPITRE 1

Liaisons physiques. Etats denses de la matière

1.1. LIAISONS PHYSIQUES

Les *liaisons physiques* résultent de forces *intermoléculaires* s'exerçant entre atomes ou molécules distincts, en contraste avec les liaisons *chimiques* qui mettent en jeu les forces *intramoléculaires*. En comparaison avec le changement complet des orbites électroniques intervenant dans les liaisons chimiques, les distributions électroniques sont peu perturbées dans les liaisons physiques. Par exemple les forces de dispersion, liaisons physiques présentes dans toutes les interactions intermoléculaires, correspondent à une simple mise en phase des orbites électroniques voisines.

L'*intensité* et la *directivité* des liaisons physiques sont en général bien moindres que celles des liaisons covalentes mais leur portée s'étend jusqu'à de grandes distances d'interaction, pouvant recouvrir tout le milieu. Cela leur permet de s'exercer dans des structures très variées à l'intérieur des phases condensées : c'est le cas par exemple pour les forces dipolaires et ioniques d'origine coulombienne.

Les liaisons physiques ont un double rôle organisateur dans la matière condensée : organisation *spatiale* des structures géométriques et organisation *temporelle* des structures dynamiques. L'origine, l'intensité et la portée des forces s'expriment dans les états solide et liquide de la matière, où la proximité des atomes en interaction les maintient en permanence dans le champ de forces de leurs voisins. Les cinq premiers chapitres décrivent ces caractéristiques des forces. On montre ensuite comment leur principe organisateur est mis en œuvre dans les méthodes de modélisation par simulation numérique sur ordinateur, où les propriétés de la matière sont reconstruites à partir des interactions entre les atomes d'une molécule déterminée et ceux des molécules environnantes (chapitre 6). Un exemple particulièrement riche du pouvoir explicatif de cette méthode est fourni par l'étude de l'eau et des solutions dans l'eau, faisant l'objet du chapitre 7.

1.2. ATOMES OU MOLÉCULES

En parlant des constituants de la matière condensée on englobe dans le terme général *molécules* les atomes et les groupes d'atomes ayant une stabilité suffisante pour conserver leur identité lors de leurs interactions avec les molécules environnantes. Dans le cas général de molécules comprenant plusieurs atomes, c'est l'énergie de liaison intramoléculaire qui assure cette stabilité. Cette énergie de liaison est importante et varie assez largement selon la nature et la valence des atomes impliqués. Des valeurs typiques élevées sont de 870 $kJ.mol^{-1}$ pour C-N dans HCN, ou 690 $kJ.mol^{-1}$ pour C=O dans HCHO. Des valeurs moyennes ou plus faibles sont de 150 $kJ.\ mol^{-1}$ pour F-F dans F_2, ou 60 $kJ.mol^{-1}$ pour Li_2. Comparées à l'énergie thermique kT cela correspond à une variation allant de 350 fois kT à 24 fois kT (avec 1 $kJ.mol^{-1} \sim 0.4\ kT$ par liaison à 300 K).

Cependant la frontière entre atomes et molécules peut devenir plus diffuse. Par exemple dans certains cas limites l'énergie de liaison tombe à une valeur de l'ordre de kT, comme pour certains dimères formés en phase gazeuse que l'on appelle *molécules de van der Waals*. Ce peuvent être soit des molécules diatomiques de gaz rares telles que Ar_2, soit des complexes de type A-B ... C où la molécule AB est attachée à l'atome C par une liaison de van der Waals : des exemples en sont I_2 ... He ou HCl ... Ar. Les complexes de transfert de charge sont aussi des exemples où les interactions sont intermédiaires entre les liaisons physiques et les liaisons covalentes.

Enfin, si l'identité des molécules n'est pas perdue dans leur interaction avec l'environnement, celui-ci peut cependant influer beaucoup sur leur *conformation*, en particulier lorsque plusieurs conformations assez différentes et stables ont des énergies très proches. C'est le cas par exemple pour des molécules simples telles que NH_3 ou $ClH_2C\text{-}CH_2Cl$, ou pour des assemblages complexes telles les chaînes polypeptidiques constituant les protéines, où les différentes conformations jouent un rôle dans la fonction biologique même des molécules.

1.3. SOLIDES OU LIQUIDES

Les deux grands états de la matière condensée ont en commun la mise en jeu d'un très grand nombre de molécules soumises à des forces attractives les maintenant collées les unes contre les autres à la limite de l'interpénétration, tandis que les forces répulsives leur imposent des structures d'empilement respectant leurs formes. De plus, dans l'état liquide, la *mobilité* s'ajoute au *nombre* et à la *proximité*, ces trois caractères cumulés rendant l'état liquide le plus complexe et le plus complet des trois états de la matière. Une grande partie de la chimie s'y déroule et au niveau moléculaire toute la biologie. En contrepartie, sa compréhension est aussi beaucoup plus difficile que celle des états solide ou gazeux.

Dans les deux états condensés, les interactions moléculaires déterminent à la fois la structure et la dynamique, directement accessibles aux mesures dans le cas des solides et seulement statistiquement dans le cas des liquides. En effet, l'ordre dans les positions et les orientations moléculaires de la phase solide y rend la structure et la dynamique stables dans le temps, tandis qu'à l'opposé en phase liquide l'agitation incessante des molécules rend leurs positions insaisissables. On doit alors construire différentes fonctions statistiques décrivant l'énergie du système (fonctions de partition), sa structure moyenne (fonctions de distributions radiales) et les mouvements moléculaires (fonctions de corrélations temporelles). Les méthodes de la mécanique statistique sont donc naturellement celles de la description des liquides et leur mise en œuvre est devenue systématique avec le perfectionnement des calculs numériques sur ordinateurs.

La figure 1.1 illustre ces divers caractères des trois états de la matière.

L'étude de la dynamique microscopique montre que l'organisation des mouvements moléculaires correspond assez précisément à l'organisation de la structure spatiale.

Imaginons un petit élément de volume au sein d'un liquide où les molécules sont à la fois assez resserrées et très mobiles. Sous l'effet de leur énergie cinétique les molécules sont en permanence soit en état de proche *contact* soit en état de *saut* entre deux contacts, où la conséquence de la dureté des interactions est la brièveté des rencontres. Plus les rencontres sont brèves et plus les molécules passent leur temps en état de saut. On voit ainsi apparaître une première relation directe entre la structure et la dynamique : l'échelle de temps la plus courte de la dynamique est déterminée par les petites *oscillations* de translation ou de rotation qui s'organisent dans la structure locale, nées de l'énergie cinétique des molécules. La fréquence des oscillations et leur durée de vie dépendent de la structure locale, celle de l'espace où se déplacent les molécules, elle-même une conséquence de la géométrie moléculaire. En phase liquide, ces oscillations sont continuellement amorties et relancées, tandis qu'en phase solide la rigidité de la structure augmente leur durée de vie et leur confère un caractère collectif à longue portée : dans les cristaux les oscillations se mettent en phase pour constituer des vibrations de réseau.

Aux temps plus longs, les oscillations dans l'environnement local se couplent aux fluctuations de plus grande amplitude de la structure. En phase liquide, on voit ainsi se développer des mouvements de rotation changeant l'orientation des molécules par des angles de 120 à 180° ou des mouvements de translation sur des parcours de un à deux diamètres moléculaires. A une échelle de temps encore plus longue s'établissent des rotations et des translations collectives formant des tourbillons. De proche en proche la dynamique microscopique révèle ainsi une hiérarchie des échelles de temps où se manifeste le couplage entre les caractéristiques de la structure et celles de son évolution dans le temps. La présence de couplages entre ces différents modes de la dynamique est à l'origine du concept important de localisation dans le temps. Un processus est local dans le temps s'il ne dépend

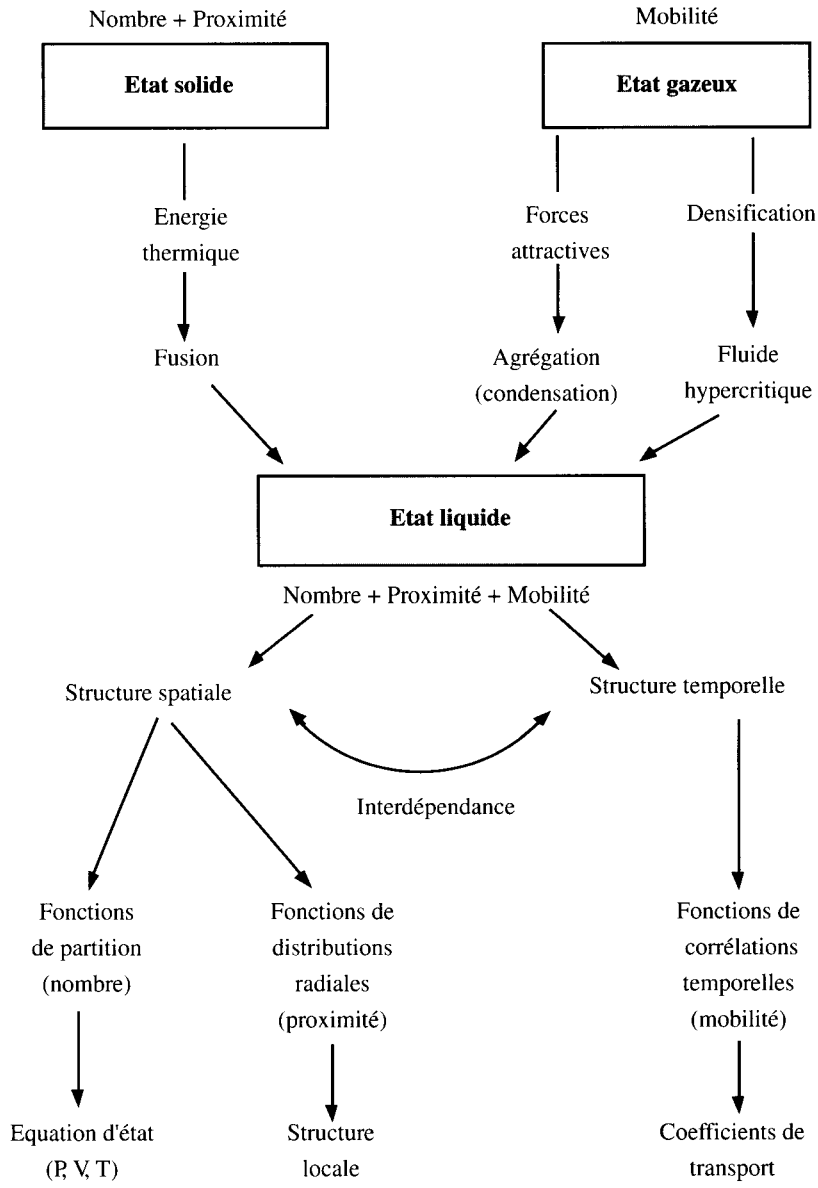


Figure 1.1 : Description statistique des trois états de la matière.

que de l'état présent du système, il est non local dans le temps s'il dépend des états antérieurs d'une manière plus ou moins répartie dans le temps. Ces phénomènes de non-localisation ou de mémoire existent dans l'état liquide où ils peuvent être visualisés à l'aide de fonctions dépendant du temps, les fonctions de corrélations temporelles et les fonctions mémoires, décrites au chapitre 5.

1.4. FORCES OU POTENTIELS

En parlant des interactions on parlera indifféremment des *forces* intermoléculaires ou du *potentiel*, c'est-à-dire de l'énergie potentielle intermoléculaire, qui est généralement la quantité utilisée dans les calculs. Elle se définit comme l'énergie $U(r)$ résultant des interactions à une séparation r des molécules. Comme les interactions ont une portée limitée dans les milieux condensés, on choisit pour origine de $U(r)$ la valeur zéro à séparation infinie des molécules. La force intermoléculaire $F(r)$ est reliée à l'énergie par la relation :

$$F(r) = -\frac{dU(r)}{dr}$$

De même l'énergie intermoléculaire $U(r)$ est égale au travail effectué pour amener les molécules à la distance r l'une de l'autre en partant de l'infini :

$$U(r) = \int_r^\infty F(r)\,dr$$

La figure 1.2 représente les fonctions $U(r)$ et $F(r)$ dans le cas simplifié de molécules sphériques pour lesquelles ces fonctions ne dépendent pas de l'orientation des molécules mais seulement de leur séparation r. En général on caractérise ce type de fonctions par un petit nombre de paramètres : le *diamètre de collision* σ qui est la séparation pour laquelle $U(r) = 0$, la séparation r_m au minimum de la fonction $U(r)$ et la valeur - ε de l'*énergie* à ce minimum. En comparant la force $F(r)$ à la forme de $U(r)$ on voit que la force intermoléculaire est *attractive* (c'est-à-dire que $F(r)$ est négative) lorsque r est plus grand que r_m, et *répulsive* quand $r < r_m$. On remarque aussi que dans la zone $\sigma < r < r_m$ la force est répulsive alors que l'énergie est négative, d'où le danger de considérer à tort que tous les potentiels négatifs sont forcément attractifs.

Dans ce chapitre les forces sont classées selon leur origine et illustrées par l'expression de leur intensité et de leur portée *dans le vide* (ou en phase gazeuse diluée). Bien que de même nature, les forces agissant dans un *milieu dense* sont en général multiples. Certaines proviennent de l'organisation même du milieu : c'est le cas par exemple de l'*effet hydrophobe* dont l'origine est entropique, c'est-à-dire résultant d'un changement d'ordre de l'environnement. Les *effets d'écran*

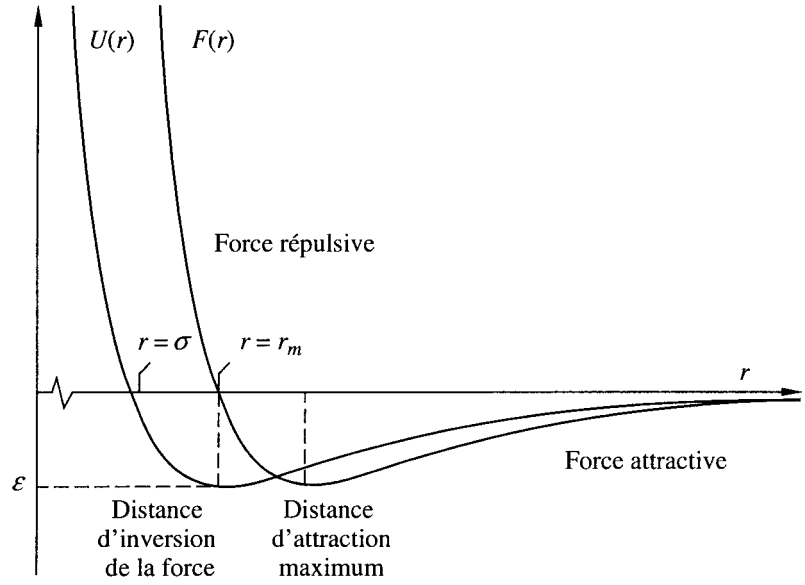


Figure 1.2 : Courbes du potentiel intermoléculaire $U(r)$ et de la résultante des forces d'interaction $F(r)$ en fonction de la distance intermoléculaire. Le minimum du potentiel correspond à l'inversion de l'interaction.

ou de *réverbération* viennent aussi souvent modifier l'intensité et la portée des forces par rapport à leurs valeurs en phase gazeuse diluée. Enfin il existe aussi des *effets collectifs* spécifiques dans les phases condensées. Le plus connu est la délocalisation des électrons de valence dans les solides conducteurs, semi-conducteurs ou supraconducteurs, créant la liaison métallique. Ces effets se combinent à ceux existant entre molécules isolées.

1.5. FORCES RÉPULSIVES

Les forces répulsives ont la même origine que les interactions covalentes mais un signe opposé. Elles résultent du recouvrement des orbitales électroniques lorsque les molécules se rapprochent à très courtes distances. Selon le principe d'exclusion de Pauli les électrons ne peuvent pas occuper toute la région de recouvrement, la densité électronique y devient alors plus faible et les noyaux chargés positivement étant moins écrantés se repoussent mutuellement. Ces forces répulsives ont une *très courte portée* et une croissance extrêmement rapide lorsque les molécules se rapprochent. On représente souvent l'énergie de répulsion par une fonction de forme exponentielle ou une loi de puissance, essentiellement pour des raisons de convenance de calcul :

$$U_{rep} = Ae^{-r/\kappa} \tag{1.1}$$

ou

$$U_{rep} = (\sigma/r)^n \tag{1.2}$$

Dans la première expression A et κ sont des paramètres ajustables, en général κ est de l'ordre de 0.02 à 0.03 nm. Dans la deuxième expression on prend pour n un entier compris entre 9 et 16 quand on veut rendre compte de la compressibilité des atomes, sinon on prend $n = \infty$ dans l'approximation dite de *sphères dures.*

1.6. FORCES COULOMBIENNES

On limite ici cette catégorie aux forces exercées entre une molécule chargée, c'est-à-dire un *ion*, et soit un autre *ion*, soit un *dipôle*. Les forces de nature électrostatique autres que celles faisant intervenir des ions entrent dans les catégories suivantes : forces dipolaires, de polarisation ou de dispersion.

1.6.1. Forces entre ions

L'énergie d'interaction entre deux ions de charges z_1e et z_2e situées à une distance r est :

$$U(r) = -\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{1.3}$$

où z est la valence ionique, $e = 1.602.10^{-19}$ C est la charge élémentaire, $e_O = 8.854.10^{-12}$ $C^2\,J^{-1}m^{-1}$ est la permittivité du vide.

C'est une force intense et à *longue portée* qui peut être organisatrice d'effets collectifs dans les plasmas et la matière dense, mais elle se trouve le plus souvent écrantée comme nous le verrons dans la description des phénomènes de solvatation. Elle est responsable de l'énergie de réseau des cristaux ioniques.

1.6.2. Forces entre ions et dipôles fixes

Le moment dipolaire apparaît lorsque les barycentres des charges positives et négatives d'une molécule ne coïncident pas. Les forces coulombiennes s'exercent entre les noyaux chargés positivement et les électrons chargés négativement d'une molécule et les charges correspondantes d'une autre molécule (interactions dipôle-dipôle) ou d'un ion (interactions dipôle-ion). L'énergie d'interaction entre

un ion de charge ze situé à la distance r du centre d'une molécule polaire formant un angle θ avec la droite joignant les deux molécules est :

$$U(r) = -\frac{ze\,\mu\cos\theta}{4\pi\varepsilon_0 r^2} \tag{1.4}$$

Cette interaction est à *longue portée*. Son signe et son intensité dépendent fortement de l'*orientation* du dipôle par rapport à l'ion, un facteur qui joue un rôle essentiel dans les mécanismes de solvatation où les dipôles se réorientent autour des ions de la solution.

1.6.3. Forces entre ions et dipôles mobiles

Lorsque l'énergie d'interaction ion-dipôle n'est pas très différente de l'énergie thermique kT, du fait de la distance ou des charges en jeu, le dipôle reste en état de *rotation thermique* naturelle. L'interaction coulombienne pondère seulement sa probabilité d'orientation par rapport à l'ion. Dans ce cas l'expression de l'énergie d'interaction est :

$$U(r) = -\frac{(ze)^2\,\mu^2}{6\,(4\pi\varepsilon_0)^2 kT\,r^4} \tag{1.5}$$

1.7. FORCES DIPOLAIRES

L'interaction entre deux molécules polaires proches l'une de l'autre est semblable à celle entre deux petits aimants. L'énergie de cette interaction se calcule en sommant toutes les contributions coulombiennes entre charges et on obtient une expression fortement dépendante de la *séparation* et de l'*orientation* des molécules.

$$U(r) = -\frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\varepsilon_0 r^3}\left[2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos\varphi\right] \tag{1.6}$$

Ici les angles θ_1, θ_2, φ spécifient les orientations respectives des deux molécules comme schématisé sur la figure 1.3. μ_1 et μ_2 sont les moments dipolaires des deux molécules distantes de r. C'est encore une interaction à *longue portée* mais l'intensité est sensiblement plus faible que dans les cas précédents ion-ion et ion-dipôle.

En phase liquide l'alignement d'un dipôle dans le champ d'un dipôle voisin est rare, bien plus souvent l'énergie d'interaction est celle correspondant à des dipôles en rotation thermique naturelle, dont l'orientation mutuelle est pondérée sta-

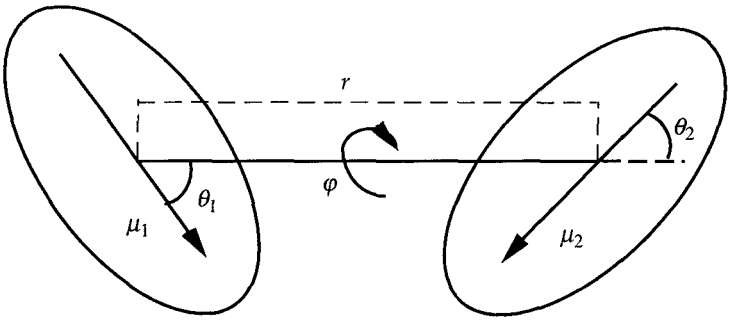


Figure 1.3

tistiquement par un facteur de Boltzmann. L'expression correspondante, dite de *Keesom,* est l'un des trois termes constitutifs des interactions en $1/r^6$ de van der Waals :

$$U(r) = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\varepsilon_0)^2 kT\, r^6} \tag{1.7}$$

En général, la représentation correcte de la distribution des charges d'une molécule correspond à un ensemble de moments multipolaires de différents ordres : quadrupolaire, octupolaire et plus élevés. Si l'on prend en compte ces moments d'ordre supérieur dans le calcul des interactions on voit apparaître des termes à plus courte portée. Ainsi l'introduction des interactions quadrupôle-dipôle et quadrupôle-quadrupôle rajouterait dans (1.6) deux termes croisés $\mu_1 Q_2$ et $\mu_2 Q_1$ en $1/r^4$ et un terme $Q_1 Q_2$ en $1/r^5$ (où Q_1 et Q_2 sont les moments quadrupolaires).

1.8. FORCES DE POLARISATION

En phase condensée les molécules sont soumises aux champs de leurs voisines et ces champs eux-mêmes altèrent la distribution des charges. Les forces de polarisation sont celles existant entre les distributions de charges induites par les champs de polarisation. Le moment dipolaire induit, qui représente la distribution de charge d'une molécule polarisée, est proportionnel au champ de polarisation et le coefficient de proportionnalité est la polarisabilité α :

$$\mu_{ind} = \alpha E$$

L'énergie du dipôle induit dans le champ E est proportionnelle au carré du champ :

$$U = -\int_0^E \mu_{ind}\, dE = -\int_0^E \mu E dE = -\frac{1}{2}\alpha E^2$$

On en déduit l'énergie d'interaction dans le champ d'un ion ou d'un dipôle voisins. Dans le cas d'un *ion* de charge ze, l'énergie d'interaction correspondant à une molécule non polaire est :

$$U(r) = -\frac{(ze)^2\alpha}{2(4\pi\varepsilon_0)^2 r^4} \tag{1.8}$$

Dans le cas d'un *dipôle* de moment μ ayant une orientation déterminée par rapport à une molécule voisine non polaire, le champ créé par le dipôle est en $1/r^3$ et l'énergie d'interaction en $1/r^6$:

$$U(r) = -\frac{\mu^2\alpha(1+3\cos^2\theta)}{2(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} \tag{1.9}$$

Dans le cas d'un *dipôle en rotation thermique* au voisinage d'une molécule non-polaire, l'énergie d'interaction est encore en $1/r^6$ et correspond au terme dit de *Debye* dans les interactions générales de van der Waals :

$$U(r) = -\frac{\mu^2\alpha}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} \tag{1.10}$$

1.9. FORCES DE DISPERSION

Dans l'interaction entre deux molécules neutres ni polaires ni multipolaires d'ordre supérieur, il n'y a pas de contribution des forces électrostatiques classiques à l'énergie attractive. L'énergie attractive est entièrement due aux *forces de dispersion* qui sont des forces d'origine quantique créées par les interactions de dipôles instantanés, ne pouvant pas être décrites classiquement. On peut cependant comprendre comment elles fonctionnent. Même dans l'état fondamental les électrons d'un atome ou d'une molécule sont en mouvement continuel et leurs configurations instantanées peuvent correspondre à une distribution de charges non uniforme, donc à un dipôle. Le dipôle instantané induit à son tour un dipôle dans une molécule voisine et il en résulte une force d'attraction modulée par les corrélations entre les fluctuations de charges. Le calcul quantique montre que cette interaction n'est pas faible comme on le penserait intuitivement, elle constitue la contribution *la plus importante* des forces attractives, même pour l'attrac-

tion entre molécules polaires. Sa portée est en $1/r^6$ pour le terme principal correspondant à l'interaction dipolaire instantanée :

$$U(r) = -\left(\frac{3}{4}\right)\frac{h\nu\alpha^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} \tag{1.11}$$

Cette expression due à *London* constitue le troisième terme de l'interaction totale de van der Waals.

Les contributions dues aux interactions multipolaires instantanées d'ordres supérieurs donnent des termes en $1/r^8$, $1/r^{10}$, etc. Les contributions relatives des trois termes de Keesom, Debye et London calculées pour une mole de paires sont représentées pour quelques molécules dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 : Proportion comparée des trois termes de l'interaction attractive de van der Waals. A 298 K, 1 kT/molécule = 2.478 kJ/mole.

Molécules	$\alpha(Å^3)$	μ (D)	d_W (Å)	%Keesom	%Debye	%London	U_W (kT/ molécule)
Ne	0.39	0	3.1	0	0	100	0.11
Ar	1.66	0	3.7	0	0	100	0.22
Xe	4.11	0	4.3	0	0	100	0.38
CO	1.98	0.11	4.0	0.006	0.0003	99.99	0.26
CH_4	2.60	0	4.0	0	0	100	0.60
HCl	2.63	1.08	3.6	9	5	86	1.38
HBr	3.61	0.78	3.8	2	2	96	1.53
HI	5.44	0.38	4.2	0.1	0.5	99.4	1.64
CH_3Cl	4.56	1.87	4.3	24	8	68	1.60
NH_3	2.26	1.47	3.2	34	9	57	2.51
H_2O	1.48	1.85	2.8	69	7	24	7.0

1.10. FORCES D'ASSOCIATION

Les forces d'association sont des interactions attractives conduisant à la formation de *liaisons hydrogène* entre des atomes électronégatifs tels que O, N, F, Cl, et des atomes H ayant par ailleurs une liaison covalente avec des atomes similaires. Elles ne se présentent que dans des cas limités mais qui peuvent prendre une très grande importance pratique. C'est le cas pour l'eau et pour des biomolécules comme les protéines où elles relient entre eux différents segments d'une même

molécule, ou comme les acides nucléiques où les liaisons hydrogène relient ensemble les deux brins de l'hélice, produisant la stabilité des molécules d'ADN et par conséquent celle du patrimoine génétique des organismes végétaux et animaux.

Ces liaisons sont d'une nature très particulière car elles impliquent spécifiquement et uniquement des atomes d'hydrogène dont la très petite taille et la tendance à se polariser positivement permettent une interaction assez intense avec les atomes électronégatifs voisins, créant une liaison efficace entre ces atomes.

A l'origine on attribuait une nature quasi covalente à la liaison hydrogène, pensant qu'elle impliquait le partage d'un proton entre deux atomes électronégatifs. On reconnaît actuellement que la nature de la liaison est essentiellement de type *électrostatique*, pour au moins $\frac{2}{3}$ de l'énergie de liaison. L'atome d'hydrogène n'est pas partagé mais reste lié par covalence à l'atome électronégatif d'origine, sa distance à l'autre atome étant nettement supérieure et l'angle de liaison étant généralement proche de 180°. L'énergie des liaisons hydrogène s'établit généralement entre 10 et 40 kJ par mole, ce qui les rend plus fortes que les liaisons de van der Waals habituelles (autour de 1 à 4 kJ mol^{-1}) mais encore nettement plus faibles que les liaisons covalentes (200 à 800 kJ mol^{-1}).

1.11. FORCES DE TRANSFERT DE CHARGE

Les effets de transferts de charges sont proches des effets d'association. Ils sont dus à la déformation des nuages électroniques par recouvrement lorsque deux molécules arrivent en proche contact, si une molécule du couple possède un *faible potentiel d'ionisation* tandis que l'autre a une *forte affinité électronique.* Il en résulte la formation d'un *complexe de transfert de charge* entre la molécule donneur d'électrons du couple et la molécule accepteur, par exemple le benzène et l'iode respectivement dans le couple C_6H_6-I_2.

Le transfert partiel d'électrons d'une molécule vers l'autre modifie les longueurs et les angles des liaisons et l'attraction ajoutée aux autres forces rapproche par ailleurs les molécules du couple. Ainsi l'existence d'un transfert de charge affecte à la fois les *distances intramoléculaires,* les *distances intermoléculaires* et les *orientations relatives* des molécules donneur et accepteur du couple. L'intensité de l'effet de stabilisation supplémentaire dépend du recouvrement entre les orbites du donneur et de l'accepteur et de ce fait elle varie largement selon la nature des couples. L'énergie d'interaction qui en résulte est intermédiaire entre celle des liaisons de van der Waals et celle des liaisons covalentes faibles. Elle augmente lorsque les orientations respectives des molécules permettent le plus grand recouvrement, ce qui confère à ces liaisons un rôle important dans la détermination de la structure cristalline pour certains cristaux moléculaires.

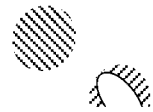
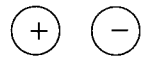
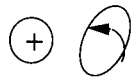
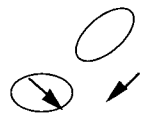
1.12. FORCES DE LIAISON MÉTALLIQUE

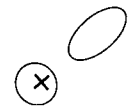
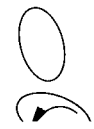
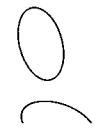
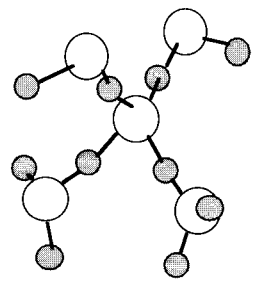
La cohésion dans les solides ioniques et moléculaires met en jeu les forces ioniques et de van der Waals qui sont principalement des interactions de paires, l'énergie totale étant calculable par une sommation sur toutes les paires. Par contre la cohésion dans les solides (ou les liquides) métalliques est largement d'origine collective et donc spécifique des états condensés de la matière. Elle est due à la mise en commun des électrons de la couche de valence occupant des niveaux d'énergie délocalisés sur tout le volume du métal. Dans un cristal métallique contenant N atomes, c'est la mise en commun de N électrons d'une couche de valence donnée, par exemple $3s$ dans le cas de l'aluminium, qui forme un ensemble de N niveaux d'énergie étroitement resserrés constituant une bande, dans ce cas la bande de valence $3s$. De même les N électrons $3p$ de l'aluminium forment la bande de valence $3p$. De ce point de vue un métal peut être considéré comme une gigantesque molécule unique où les atomes sont disposés en réseau et où les électrons délocalisés se déplacent librement, comme s'ils formaient un gaz, à raison d'un ou plusieurs électrons par atome selon le nombre des électrons de la couche de valence des atomes métalliques. L'énergie de la liaison métallique provient de la résonance des électrons de valence entre tous les niveaux accessibles. La contribution individuelle de chaque électron est assez faible mais la *multiplicité* des liaisons formées par chaque atome aboutit à une énergie de liaison totale sensiblement supérieure à celle d'une liaison covalente pour les mêmes atomes. Ainsi dans le cas du lithium l'énergie de liaison passe de 60 kJ mol^{-1} par atome dans la molécule Li_2 à 180 kJ mol^{-1} par atome dans le cristal de lithium métallique. Cet effet de multiplicité ne joue pas pour les semi-conducteurs où la population d'électrons dans la bande de conduction est beaucoup plus faible que celle des métaux. Par exemple la densité de charges mobiles dans le silicium ou le germanium est de l'ordre de 10^{17} m^{-3} contre 10^{27} m^{-3} pour un métal bon conducteur.

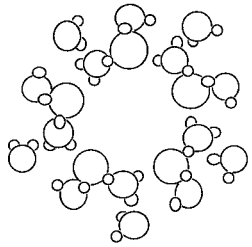
1.13. CARACTÉRISTIQUES COMPARÉES

Le tableau 1.2 résume les caractéristiques du potentiel pour diverses liaisons physiques. La figure 1.4 représente les intensités et les portées comparées des forces. Les énergies y sont portées en unités de kJ mol^{-1} et de kT/molécule. Il est intéressant de comparer les énergies mises en jeu dans les liaisons physiques avec l'énergie cinétique de translation des molécules isolées, car celle-ci fournit un critère moyen d'apparition de la condensation. En effet, deux molécules de diamètre moléculaire d_w restent généralement en contact lorsque leur énergie d'interaction de paire $U(d_w)$ est inférieure (supérieure en valeur absolue) à l'énergie cinétique moyenne de translation par molécule, 1.5 kT. C'est pourquoi la diminution de la température provoque la condensation, $U(d_w)$ ne dépendant pas de T.

Tableau 1.2 : Intensités et portées comparées des interactions. A 298 K, 1 kT/molécule ~2.478 kJ/mole ~0.592 kcal/mole.

Liaisons physiques			
Origine	Intensité	Portée	Expression
Répulsive 	Très intense	$\frac{1}{r^9}$ à $\frac{1}{r^{16}}$ Très courte	$Ae^{-r/\lambda}$ $(\sigma/r)^n$
Coulombienne • Ion-ion 	~ 300 kT Très intense	$\frac{1}{r}$ Très longue	$\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$
• Ion-dipôle fixe	~100 kT Intense	$\frac{1}{r^2}$ Longue	$\frac{ze\mu\cos\theta}{4\pi\varepsilon_0 r^2}$
• Ion-dipôle mobile 	~kT Moyenne	$\frac{1}{r^4}$ Moyenne	$\frac{(ze)^2\mu^2}{6(4\pi\varepsilon_0)^2 kTr^4}$
Dipolaire • 2 dipôles fixes 	~kT Moyenne	$\frac{1}{r^3}$ Longue	$\frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\varepsilon_0 r^3}[2\cos\theta_1\cos\theta_2$ $-\sin\theta_1\sin\theta_2\cos\varphi]$
• 2 dipôles mobiles	< kT Faible	$\frac{1}{r^6}$ Courte	*Keesom* $\frac{\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\varepsilon_0)^2 kTr^6}$

Polarisation • Ion-molécule non polaire 	~ kT Moyenne	$\frac{1}{r^4}$ Moyenne	$\frac{(ze)^2\alpha}{2(4\pi\varepsilon_0)^2 r^4}$
• Dipôle fixe-molécule non polaire 	< kT Faible	$\frac{1}{r^6}$ Courte	$\frac{\mu^2\alpha(1+3\cos^2\theta)}{2(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6}$
• Dipôle mobile-molécule non polaire 	< kT Faible	$\frac{1}{r^6}$ Courte	*Debye* $\frac{\mu^2\alpha}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^2}$
Dispersion • Deux molécules non polaires 	~ kT Moyenne	$\frac{1}{r^6}$ Courte	*London* $-\frac{3}{4}\frac{h\nu\alpha^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6}$
Association 	~ 10 kT Intense	Moyenne	Complexe, plusieurs termes

Hydrophobe 	Intense	$e^{r/\lambda}$ Longue	Très complexe

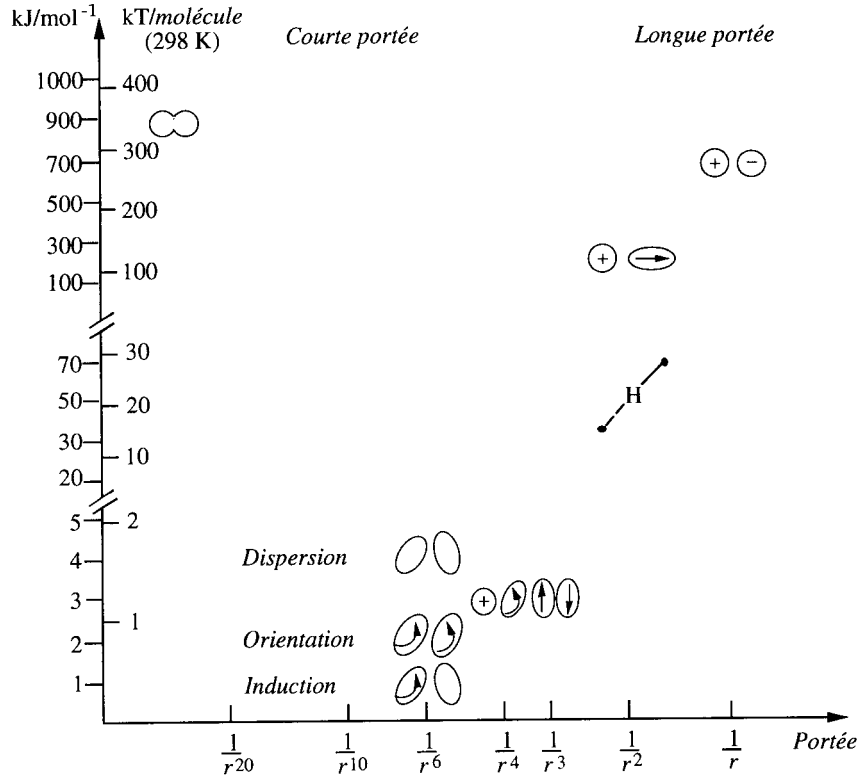


Figure 1.4 : Interactions attractives.

1.14. BIBLIOGRAPHIE

Interactions moléculaires

ISRAELACHVILI J., *Intermolecular and Surface Forces,* Academic Press, 1992

RIGBY M., SMITH E.B., WAKEHAM W.A. et MAITLAND G.C., *The Forces between Molecules,* Oxford University Press, 1986

BUCKINGHAM A.D., « Interatomic and Intermolecular Forces », dans *Microscopic Structure and Dynamics of Liquids,* Plenum Press, 1978

JEAN Y. et VOLATRON F., *Les Orbitales moléculaires en chimie,* McGraw-Hill, 1991

CHOTARD J.C., DEPEZAY J.C. et LEROUX J.P., *Chimie fondamentale, structure moléculaire,* Hermann, 1994

RIVAIL J.L., *Eléments de chimie quantique, 2^e édition,* InterEditions, 1994

PAULING L., *Nature of the Chemical Bond,* Cornell University Press, 1967

ZEWAIL A., *The Chemical Bond,* Academic Press, 1992

Généralités sur la matière condensée

BARBER D.J. et LOUDON R., *An Introduction to the Properties of Condensed Matter,* Cambridge University Press, 1989

WALTON A.J., *Three Phases of Matter,* Oxford University Press, 1989

ATKINS P.W., *Physical Chemistry,* Oxford University Press, 1988

CHAPITRE 2

Forces de répulsion. Structures compactes. Mésophases et phases hétérogènes

2.1. ORIGINE

Les forces répulsives sont à la fois les plus locales et les plus intenses parmi toutes celles agissant simultanément dans la matière condensée. Elles sont *locales* en ce sens que leur portée est très courte et leur croissance extrêmement abrupte, délimitant des *cœurs durs* qui sont des zones d'impénétrabilité des molécules. Ce sont ces cœurs durs qui déterminent le caractère peu compressible, donc la résistance mécanique des matériaux solides et liquides. Dans le cas des liquides la mobilité moléculaire ajoute un caractère fluide à l'incompressibilité. Au niveau microscopique les forces répulsives déterminent les *formes* moléculaires et par là les *structures d'empilement compact* caractérisant les phases denses : structures des réseaux cristallins dans les solides et structures locales dans les liquides et dans les macromolécules telles que les protéines. Enfin les forces répulsives interviennent dans la *dynamique intermoléculaire* aux temps très courts entre 10^{-14} et 10^{-12} secondes, manifestée par les vibrations de structure et les librations dont la densité spectrale se situe dans l'infrarouge lointain.

Ce sont les conditions imposées au recouvrement des nuages électroniques, selon le principe d'exclusion de Pauli, qui sont à l'origine des forces répulsives. Lorsque deux molécules s'approchent si près que leurs nuages électroniques se recouvrent, les électrons de spins parallèles s'évitent mutuellement en modifiant leurs trajectoires. La densité de charge électronique, négative, est alors repoussée hors de la région internucléaire vers la région « antiliante » à l'extérieur des noyaux, provoquant une répulsion coulombienne entre les noyaux chargés positivement. L'énergie correspondante est dénommée énergie de recouvrement, c'est une fonction rapidement variable de la distance internucléaire r, assez bien représentée par une fonction exponentielle :

$$U_{rep} = \lambda e^{-r/\kappa} \tag{2.1}$$

ou une loi de puissance en $1/r^n$ du type :

$$U_{rep} = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n \tag{2.2}$$

avec une valeur de n comprise entre 9 et 16. Aux très faibles valeurs de r, seule une loi de puissance peut rendre compte de la croissance abrupte du potentiel d'exclusion.

A cause du recouvrement et de l'échange entre orbites électroniques, et parfois du transfert de charge, les configurations électroniques durant les interactions sont spécifiques de la nature et de l'appartenance moléculaire des atomes en contact. Cela empêche d'en faire une théorie générale analogue à celles existant pour les forces à longue portée, et chaque paire de molécules doit être traitée comme un cas séparé. Cependant l'étude d'un cas très simple, celui de l'interaction entre deux atomes d'hydrogène, donne une bonne représentation des interactions qui peuvent être prises en compte dans les théories, même pour les cas plus compliqués. La théorie dite de *liaison de valence* de Heitler et London définit ainsi clairement la nature des différentes contributions entrant dans l'énergie totale d'interaction répulsive.

On considère deux atomes d'hydrogène H_A et H_B, d'abord dans une position éloignée l'un de l'autre. La fonction d'onde du système est alors un simple produit

$$\Psi = \Psi_A(1) \cdot \Psi_B(2)$$

où $\Psi_A(1)$ représente la fonction d'onde de l'électron (1) situé à proximité du noyau A, et de même pour $\Psi_B(2)$. Ensuite les deux atomes sont rapprochés l'un de l'autre, de sorte qu'il arrive une distance à laquelle Ψ ne décrit plus correctement le système, l'électron (1) pouvant être associé au noyau B et l'électron (2) au noyau A. De manière à permettre l'échange des électrons on introduit alors deux fonctions d'ondes Ψ_+ et Ψ_- combinant les fonctions Ψ_A et Ψ_B :

$$\Psi_\pm = \Psi_A(1)\,\Psi_B(2) \pm \Psi_A(2)\,\Psi_B(1)$$

Dans cette théorie on écrit l'énergie d'interaction sous la forme :

$$U_\pm = \frac{Q \pm J}{1 \pm S^2},$$

où les quantités Q, J et S sont respectivement les intégrales de Coulomb, d'échange et de recouvrement, définies comme suit :

$$Q = \int \Psi_A(1)\,\Psi_B(2)\,V_e\,d\tau$$

$$J = \int \Psi_A(1)\,\Psi_B(1)\,\Psi_A(2)\,\Psi_B(2)\,V_e\,d\tau$$

$$S = \int \Psi_A(1)\,\Psi_B(1)\,d\tau$$

avec l'énergie d'interaction électrostatique entre les atomes :

$$V_e = \frac{-e^2}{4\pi e_0}\left[\frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r}\right]$$

Les distances r_{ij} sont représentées sur le schéma de la figure 2.1, où on voit que r_{A2} est la distance entre le noyau A et l'électron (2), r_{12} la distance entre les deux électrons, r_{AB} celle entre les deux noyaux.

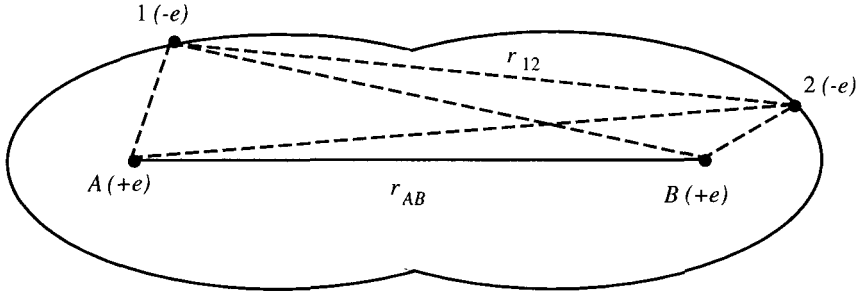


Figure 2.1 : Distance entre noyaux et électrons dans une molécule diatomique.

Les allures des courbes d'énergie $U_+(r)$ et $U_-(r)$ sont représentées sur la figure 2.2 ainsi que les densités électroniques correspondant aux deux fonctions d'ondes Ψ_+ et Ψ_-.

La fonction Ψ_+ correspond à l'expression U_+ de l'énergie, et comme le terme d'échange J est dominant et négatif, l'énergie correspondante est négative. C'est la fonction d'onde qui décrit l'état *liant* du système H_2 dans lequel les spins des électrons sont antiparallèles, cet état est dit *singulet*. La fonction Ψ_- correspond par contre à l'état *antiliant* d'énergie d'interaction répulsive (positive) où les spins sont parallèles, c'est un état *triplet*. C'est ce type d'interaction répulsive qui se développe lorsque deux atomes à couches complètes se rapprochent sans former de liaison chimique. On peut interpréter les forces résultantes entièrement en termes d'interactions coulombiennes. En effet la fonction *liante* Ψ_+ correspond à une augmentation de la densité électronique entre les noyaux par rapport à la somme des densités électroniques de deux atomes isolés occupant les mêmes positions. La région centrale, ayant ainsi une densité de charge négative plus grande, attire les noyaux chargés positivement vers le centre et les rapproche. Au contraire la fonction *antiliante* Ψ_- correspond à une densité électronique réduite dans la région centrale, de sorte que l'écrantage entre noyaux positifs est lui aussi réduit et les noyaux se repoussent. Ceci explique à la fois que la répulsion n'apparaisse qu'au-dessous d'une certaine distance, égale à la somme des rayons des orbites électroniques des atomes isolés, et que sitôt franchie cette limite l'intensité des forces coulombiennes accroissse abruptement les forces répulsives,

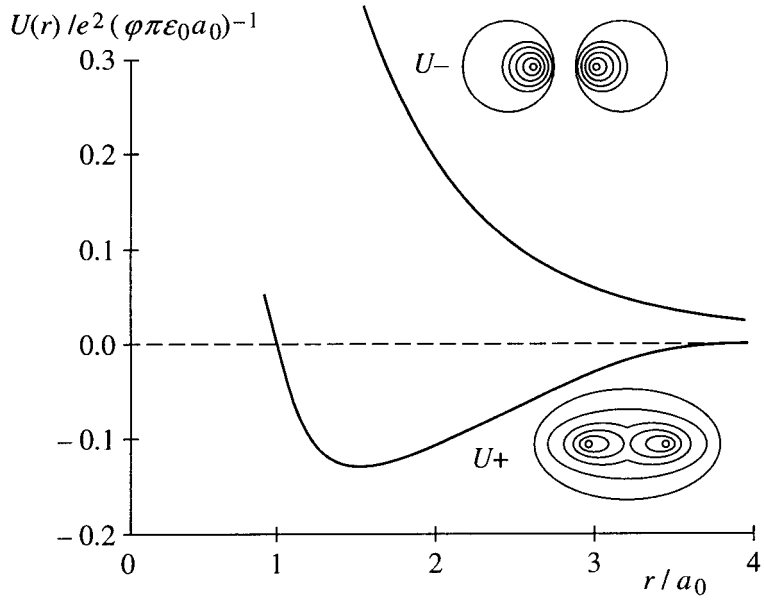


Figure 2.2 : Etats liant (U_+, Ψ_+) et antiliant (U_-, Ψ_-) du sytème H_2.

empêchant le rapprochement de se poursuivre. Cela explique aussi comment le détail des forces répulsives dépend de la nature des atomes impliqués, rendant impossible de formuler une loi répulsive à la fois générale et précise. On pallie cette difficulté en ajustant empiriquement des lois exponentielles ou de puissance par comparaison d'un potentiel répulsif simple aux observations déduites de diverses expériences. Comme le rôle des forces répulsives dans les phases condensées est dû pour l'essentiel au caractère abrupt de leur croissance, la modélisation avec des potentiels simplifiés permet de rendre compte des propriétés structurales essentielles.

2.2. RAYONS CARACTÉRISTIQUES DES ATOMES ET DES MOLÉCULES

Dans l'hypothèse simplificatrice d'un potentiel isotrope à cœur dur, on assimile les atomes ou les molécules simples à des sphères dures, avec parfois une écorce légèrement plus tendre enveloppant le cœur, et les molécules polyatomiques à des assemblages de ces sphères et de sphères tronquées, fixées ensemble selon les axes des liaisons chimiques. On peut ainsi visualiser des structures moléculaires complexes à notre échelle même, à l'aide de modèles formés de boules colorées aux dimensions respectant les proportions de rayons moléculaires, ou bien à l'aide d'images sur écran de micro-ordinateur construites selon le même principe et que le logiciel permet à volonté de présenter sous différents

angles. Ces représentations respectent les dimensions atomiques et les longueurs de liaisons, la distance entre deux atomes voisins liés chimiquement étant la somme de leurs *rayons de covalence* respectifs. Les rayons des atomes et petites molécules sont généralement compris entre 1 et 2 Å, tandis que les rayons de covalence sont d'environ 0.8 Å plus courts que les rayons des atomes non-liés. On appelle souvent les rayons atomiques ou moléculaires *rayons de van der Waals* parce que l'équation d'état de van der Waals fait appel à un volume exclu calculé dans une hypothèse de sphères dures. Cette équation d'état reste l'une des approches possibles pour déterminer les rayons caractéristiques, mais les progrès en cristallographie expérimentale par diffusion de rayons X et de neutrons apportent maintenant des méthodes plus précises de détermination. La figure 2.3 illustre les tailles respectives de divers éléments.

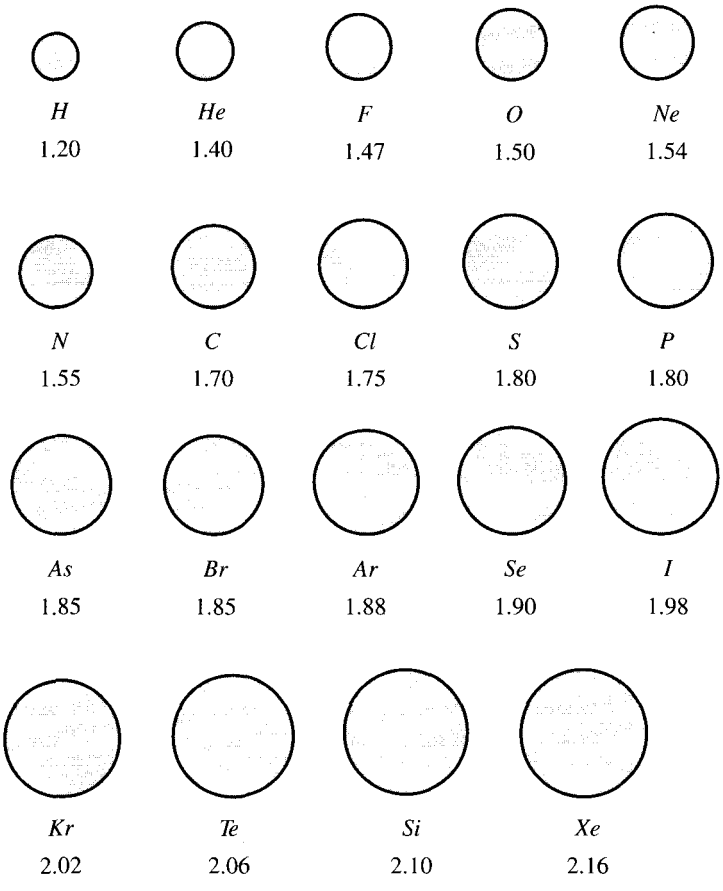


Figure 2.3 : Rayons de van der Waals de quelques éléments (Å).

Les groupes d'atomes engagés dans diverses molécules ont par ailleurs des dimensions assez constantes, quels que soient les composés porteurs de ces groupes. Cela rend possible le calcul des volumes moléculaires par des sommes d'incréments de volumes des divers groupes d'atomes constituant une molécule donnée. Le tableau 2.1 montre des exemples de volumes partiels correspondant à divers groupes parmi les plus fréquents.

Tableau 2.1 : Exemples d'incréments de volumes pour divers substituants et groupes d'atomes.

Groupes d'atomes	ΔV (Å^3)
Groupe -CH (oliphatique)	11.1
Groupe -CH (aromatique)	14.7
Groupe -CH_2	17.1
Groupe -CH_3	23.5
Groupe -NH_2 (amino)	19.7
Groupe -NO_2 (nitro)	23.0
Fluor substitué -F	9.6
Chlore substitué -Cl	19.9
Brome substitué -Br	26.0

La connaissance de la géométrie moléculaire permet souvent de prévoir la structure dans les phases condensées, soit sur la seule base des facteurs stériques (géométriques), soit en conjonction avec les forces attractives présentes. C'est aussi le caractère répulsif dur des molécules qui facilite la modélisation des phases condensées par *simulations numériques sur ordinateur*, où l'on simplifie souvent le potentiel répulsif en représentant les molécules par des corps durs de géométrie simple : sphères, disques, bâtons, ellipsoïdes oblats ou prolats.

Enfin, une conséquence générale de la dureté des forces répulsives est aussi l'*invariance des dimensions moléculaires* dans divers environnements, en particulier dans les différentes phases de la matière. Cependant les liaisons peuvent apporter une certaine flexibilité à l'édifice moléculaire. C'est surtout le cas lorsque cet édifice est constitué d'un grand nombre de liaisons, comme pour les biomolécules où la flexibilité a un rôle fonctionnel important. L'activité catalytique des enzymes, par exemple, est commandée par la flexibilité de la chaîne peptidique.

2.3. RAYONS CARACTÉRISTIQUES DES IONS

La figure 2.4 est une carte de densité électronique obtenue par diffraction de rayons X dans un cristal ionique, ici NaCl. Ce type de carte est établi avec des

courbes de niveau comme une carte géographique, les niveaux étant ici ceux de densités électroniques constantes. Les sites de chaque atome du cristal correspondent aux pics de densité maximum dont la hauteur est proportionnelle au nombre d'électrons caractérisant chacun des atomes, ce qui permet de les identifier sans ambiguïté. Lorsqu'on approche de la périphérie de chaque ion, la densité électronique approche de zéro, du moins dans les composés essentiellement ioniques où la contribution de covalence est faible. Mais la région de densité électronique minimum a toujours une certaine extension spatiale, autrement dit elle est plate, ce qui rend imprécise la frontière entre les ions de nature différente. La conséquence pour la détermination des *rayons ioniques* est un certain arbitraire, au moins pour l'un des deux ions. Par contre une fois définie une valeur pour un élément donné, de proche en proche on peut établir une systématique cohérente pour tous les éléments. La figure 2.5 illustre cette variation de la densité électronique le long de l'axe joignant deux ions, ici dans le cas du cristal LiF.

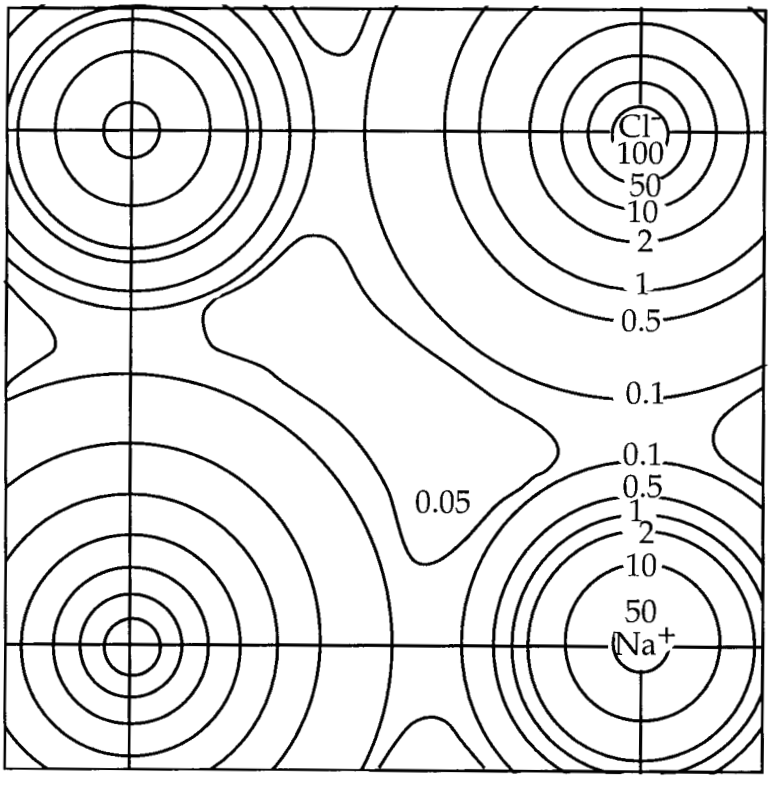


Figure 2.4 : Courbes d'isodensité électronique dans du cristal de NaCl. (D'après A.R. West, *Solid State Chemistry and its Applications.*)

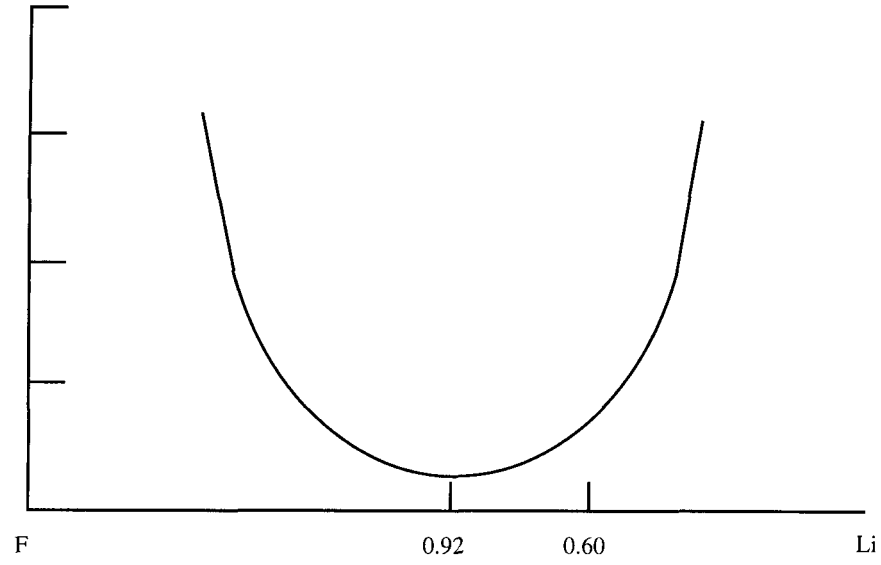


Figure 2.5 : Variation de la densité électronique le long de l'axe Li-F dans la molécule.

On voit que les valeurs possibles pour le rayon ionique de L_i^+ varient pratiquement entre 0.6 Å (valeur adoptée dans la systématique de Pauling), et 0.92 Å (minimum de la densité électronique) tout en restant contenues dans la zone du large minimum.

Le tableau 2.2 représente la systématique de Pauling.

Tableau 2.2 : Rayons ioniques (Å), systématique de Pauling.

Li	0.60	Na	0.95	K	1.33
Cu	0.96	Rb	1.48	Ag	1.26
Cs	1.69	Au	1.37	Mg	0.65
Ca	0.99	Zn	0.74	Sr	1.13
Cd	0.97	Ba	1.35	Hg	1.10
B	0.20	Al	0.50	Ga	0.62
Y	0.93	In	0.81	La	1.15
Zr	0.80	Sn	0.71	Ce	1.01
Pb	0.84	N	0.11	P	0.34
O	1.40	S	0.29	Cr	0.52
Se	0.42	Mo	0.62	F	1.36
Cl	1.81	Br	1.95	I	2.16

Non seulement dans un cristal ionique la zone de faible densité électronique est étendue, mais pour un cation déterminé elle varie selon la nature des différents anions qui l'entourent — ou pour un anion selon les différents cations qui l'entourent — et selon le *nombre de coordination* de l'ion. De sorte que le rayon ionique correspondant à un élément déterminé n'est pas le même que son rayon atomique et varie selon les composés où il est engagé. Pour un élément donné le cation a un rayon inférieur à l'atome et l'anion a un rayon supérieur (rayon cationique < rayon atomique, rayon atomique < rayon anionique).

Tout cela forme un portrait de l'ion engagé dans une structure cristalline où l'on peut distinguer deux régions. Le *cœur* est la région centrale où se trouve concentrée la majeure partie de la densité électronique. L'*enveloppe* est la région externe de la sphère ionique où la densité électronique est très faible et décroît progressivement vers zéro quand la distance au centre augmente. L'enveloppe est élastique puisque son rayon peut varier assez notablement en fonction de l'environnement proche, et en particulier en fonction du nombre de coordination. La conséquence est que la plus grande partie du volume d'un cristal ionique est constituée d'espace à très faible densité électronique, s'étendant tout autour des sites de forte densité électronique à proximité des noyaux des ions. Pour achever la description des ions d'après leurs propriétés en phase solide il faut encore mentionner leur *polarisabilité*, par laquelle les liaisons intermoléculaires dans les structures ioniques acquièrent aussi un caractère covalent, plus ou moins prononcé selon les cas. Pour le reste la cohésion des structures ioniques est due aux forces coulombiennes, les cations étant entourés d'anions et vice versa, de manière à respecter toujours l'électroneutralité locale.

2.4. STRUCTURES D'EMPILEMENT COMPACT

Plus on diminue la température d'un milieu et plus l'énergie cinétique des molécules perd de l'importance par rapport à l'énergie d'interaction moléculaire. Cela se traduit d'abord par la condensation, puis la solidification, puis par la traversée des différentes phases solides, le plus souvent cristallines, avant d'atteindre la phase la plus stable qui s'étend jusqu'aux températures approchant le zéro absolu. Dans cette phase la contribution entropique à l'énergie libre est très faible et la structure adoptée par le solide est celle qui minimise *l'énergie de réseau,* somme des énergies intermoléculaires entre toutes les paires de molécules du solide. En général cette énergie est minimale pour un ordonnancement régulier des molécules correspondant aux sites d'une maille élémentaire et l'ensemble du réseau cristallin est constitué par la répétition de cette maille élémentaire. Dans la majorité des cas l'ordre adopté est celui permettant aux molécules d'occuper le plus faible volume possible compte tenu de leurs tailles et de leurs formes. Ce facteur géométrique est souvent le principal facteur déterminant la structure des solides.

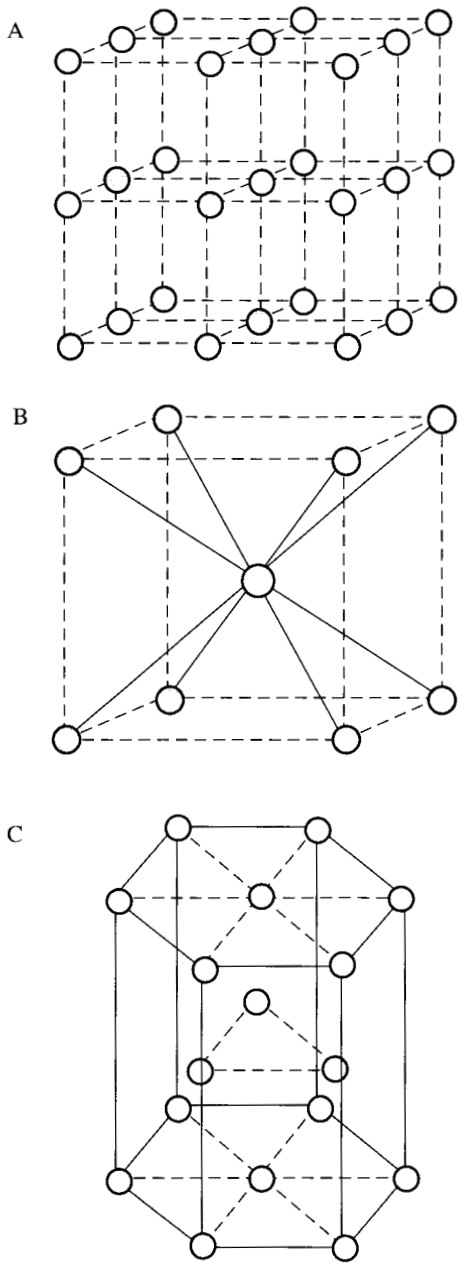


Figure 2.6 : Exemples de structures cristallines. A, cubique faces centrées ; B, cubique centrée ; C, hexagonale compacte.

Les *cristaux moléculaires* fournissent de bons exemples de solides dont la structure est déterminée par les conditions d'empilement moléculaire le plus compact possible, en particulier les cristaux de molécules non polaires dans lesquels les interactions directionnelles sont purement géométriques. Dans les cas les plus simples, ceux par exemple des molécules sphériques, les mailles cristallines les plus fréquentes sont celles des structures cubiques centrées, cubiques faces centrées et hexagonales compactes, telles que représentées sur la figure 2.6.

Il existe une grande variété de structures possibles dans les cristaux moléculaires en raison de la diversité des géométries moléculaires elles-mêmes : sphéroïdes, ellipsoïdes, cylindres plus ou moins allongés, disques, sont parmi les formes les plus simples dont l'assemblage en empilement compact détermine la structure cristalline. On trouve par exemple fréquemment des structures en chaînes ou en feuillets. Les structures en feuillets résultent d'assemblages planaires les plus compacts possible selon la géométrie moléculaire, avec généralement un décalage des sites d'un plan à l'autre minimisant l'écart entre les plans. Un exemple d'assemblage de cette sorte est représenté sur la figure 2.7 dans le cas le plus favorable, celui de la coordination six où chaque molécule est en contact avec six molécules voisines dans son plan.

On peut mesurer l'efficacité de l'empilement moléculaire à l'aide du coefficient d'empilement K, défini comme le rapport entre le *volume propre* de chaque molécule et le *volume disponible par molécule* dans le cristal. Le volume disponible dans le cristal est le volume d'une maille élémentaire, V, divisé par le nombre de molécules qu'elle contient, Z. Le volume moléculaire V_0 se calcule en faisant la somme des volumes des atomes et des groupes constituant la molécule, en respectant les distances et les angles des liaisons covalentes. Le coefficient $K = Z\,V_0/V$ peut varier entre les valeurs 0.52 et 0.74 pour des empilements de sphères et entre 0.78 et 0.90 pour des empilements de cylindres. Pratiquement on observe une assez faible variabilité de K dont la valeur dépend surtout de la forme moléculaire et augmente avec la taille des molécules, correspondant à un empilement dans le réseau le plus dense possible. Le tableau 2.3 montre une série de valeurs de K pour différents cristaux moléculaires en l'absence de vibrations thermiques (à proximité de 0 °K).

Le coefficient d'empilement pour un composé déterminé peut changer en fonction de la température du solide, notamment lors des transitions de phases solide-solide, par exemple pour les solides possédant une phase cristalline plastique avant la fusion. Lors de la fusion le coefficient K chute jusqu'à une valeur inférieure d'environ 0.1 à celle correspondant au solide à basse température (dans le cas où des transitions solide-solide ont déjà réduit K avant la fusion, la chute à la fusion est réduite d'autant). Par exemple dans le cas des cristaux moléculaires de benzène, naphtalène et anthracène les valeurs de K sont supérieures à 0.68 en phase solide, passent à 0.58 à la fusion et peuvent décroître encore en phase liquide quand la température augmente, jusqu'à 0.51 pour le naphtalène, et

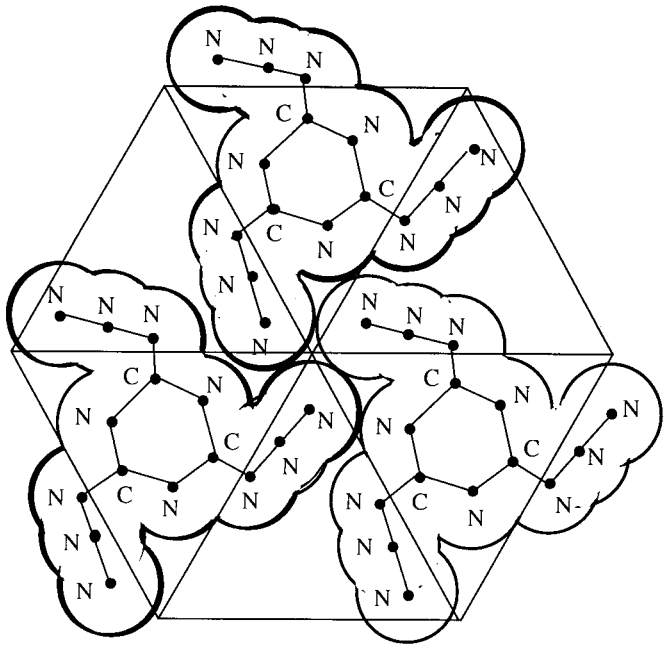


Figure 2.7 : Structure cristalline plane formant un assemblage en feuillets.

Tableau 2.3 : Coefficient d'empilement de différents cristaux moléculaires.

Eléments	$K = Z.V_0/V$	Eléments	$K = Z.V_0/V$	Eléments	$K = Z.V_0/V$
F_2	0.56	CO	0.60	C_2H_6	0.68
Cl_2	0.74	N_2	0.59	C_2H_4	0.670
Br_2	0.75	NO	0.73	Benzène	0.697
I_2	0.76	N_2O	0.70	Naphtalène	0.721
CF_4	0.69	CO_2	0.76	Anthracène	0.733
CCl_4	0.69	CS_2	0.69	MeOH	0.677
CBr_4	0.69	S_8	0.766	EtOH	0.698
CI_4	0.68	P_4	0.676	Phénol	0.690
O_2	0.60	CH_4	0.67	Cellulose	0.720

au-dessous de 0.5 les composés sont en phase gazeuse. La figure 2.8 illustre les valeurs de K pour diverses paraffines dans la phase solide basse température, puis après une transition solide-solide, puis après la fusion.

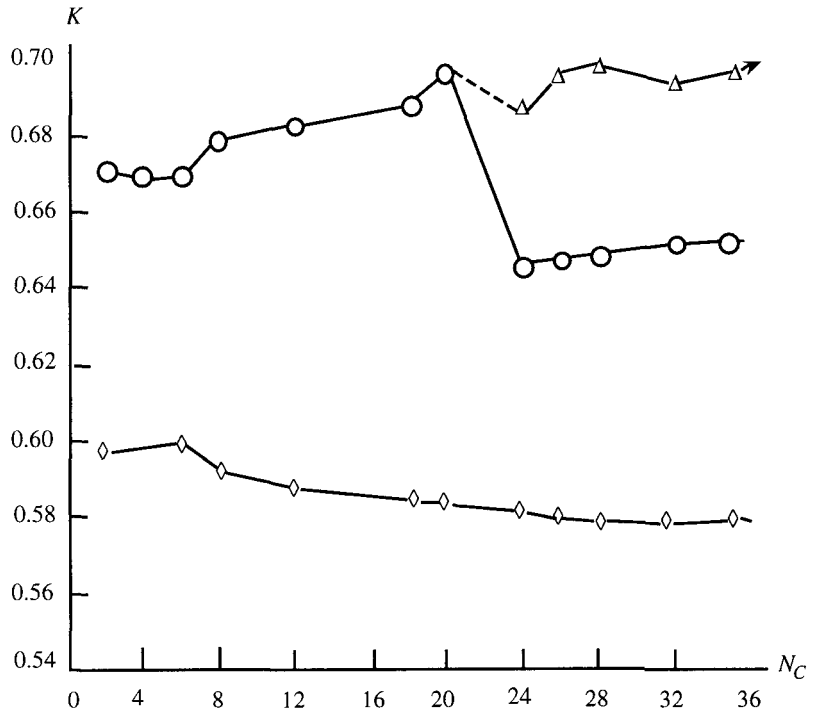


Figure 2.8 : Coefficient d'empilement dans les paraffines à l'état liquide (◊), solide au-dessous de la fusion (o) et solide à base température (Δ). Les courbes montrent l'évolution de K en fonction de la longueur des chaînes à nombre de carbones pair. (D'après A. Bondi *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses.*)

2.4.1. Energie de réseau

Pour savoir dans quelle structure cristallise un composé déterminé on peut calculer l'énergie de réseau pour différentes structures possibles à partir des potentiels intermoléculaires de paires et en déduire la structure la plus stable. Cela demande de connaître précisément ces potentiels et que l'approximation d'additivité soit valable. Inversement si l'on a déterminé la structure par des mesures cristallographiques de diffraction des rayons X ou de neutrons, on peut comparer cette détermination aux résultats du calcul et vérifier ainsi la validité des potentiels intermoléculaires et au besoin les ajuster à la réalité. Un autre test, plus global, permet de comparer les valeurs calculées pour l'énergie de réseau aux mesures expérimentales de l'enthalpie de sublimation des solides. L'enthalpie de sublimation elle-même s'obtient par combinaison de plusieurs mesures : chaleur spécifique, enthalpie de fusion et enthalpie de vaporisation.

Le calcul de l'énergie de réseau est assez simple dans le cas des potentiels n'ayant pas de dépendance angulaire (le cas des molécules sphériques), tel que le potentiel classique de Lennard-Jones constitué d'un terme répulsif en $1/r^{12}$ et un terme attractif en $1/r^6$. Pour chacune des structures étudiées on part des distances entre proches molécules voisines par rapport à une molécule centrale. Ainsi pour les trois structures de la figure 2.6 ces distances et les nombres de molécules à chacune de ces distances sont représentées sur le tableau 2.4 dans le cas de solides monoatomiques.

Tableau 2.4 : Nombre d'atomes voisins à différentes distances dans quelques structures.

C.F.C		C.C.		H.C.	
$(r/a)^2$	n	$(r/a)^2$	n	$(r/a)^2$	n
1	12	1	8	1	12
2	6	4/3	6	2	6
3	24	8/3	12	8/3	2
4	12	11/3	24	3	18
5	24	4	8	11/3	12
6	8	16/3	6	4	6

Dans l'approximation de potentiels intermoléculaires additifs $U(r)$, l'énergie de réseau $R(a)$ est la somme des énergies entre toutes les paires de molécules du solide. Prenons l'exemple d'un cristal monoatomique où a est la distance entre plus proches voisins dans l'arrangement le plus compact possible, celui d'une structure cubique à face centrée :

$$R(a)_{cfc} = \frac{N}{2}\left[12U(a) + 6U(a\sqrt{2}) + 24U(a\sqrt{3}) + 12U(2a) + \ldots\right]$$

Ici la somme porte sur toutes les paires entre une molécule centrale et les molécules des couches voisines successives et l'énergie totale $R(a)$ est obtenue en multipliant la somme rapportée à la molécule centrale par $N/2$, où N est le nombre total de molécules du réseau et le facteur 1/2 évite de compter doublement les interactions de paires. Pour un réseau hexagonal compact on aurait de même :

$$R(a)_{hc} = \frac{N}{2}\left[12U(a) + 6U(a\sqrt{2}) + 2U\left(a\sqrt{\frac{8}{3}}\right) + 18U(a\sqrt{3}) + \ldots\right]$$

La somme sur les couches successives converge rapidement : pour la plupart des potentiels de paires ne comprenant pas de forces coulombiennes les premières couches contribuent à 90 % de l'énergie totale. Pour des cristaux moléculaires où la cohésion est due essentiellement aux forces dispersives, on peut calculer

l'énergie de réseau correspondant aux expresions ci-dessus à l'aide d'une simple fonction potentielle 6-12 de Lennard-Jones :

$$U(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^{6}]$$

Le tableau 2.5 montre quelques comparaisons entre les résultats du calcul simplifié avec un potentiel 6-12 et des valeurs expérimentales de l'enthalpie de sublimation (c'est-à-dire l'enthalpie de transition entre le réseau et les molécules libres).

Tableau 2.5 : Valeurs expérimentales et calculées de l'enthalpie de sublimation à 0 °K.

Solides moléculaires	ΔH_S (kcal/mole) (énergie de réseau)	ΔH_S (kcal/mole) (mesuré)
Ne	0.47	0.45
Ar	1.92	1.85
Kr	3.17	2.59
N_2	1.64	1.78
O_2	1.69	2.20
CH_4	2.42	2.19
Cl_2	7.18	7.05

2.4.2. Vibrations thermiques

La partie répulsive des fonctions potentielles intervenant dans le calcul de *R(a)* détermine aussi la dynamique du réseau : chacune des molécules du réseau cristallin effectue des vibrations complexes tridimensionnelles autour de son site, fortement couplées avec les mouvements des molécules voisines. Ces couplages se traduisent par des relations de phase entre les différents oscillateurs du réseau et la création de modes collectifs (phonons) dépendant de la forme de la surface de potentiel, ou puits de potentiel, autour des sites du réseau. A très basse température c'est la partie proche du minimum qui est la seule peuplée, la contribution de plus basse énergie étant celle des vibrations quantiques de *point zéro*, les seules subsistant à température nulle. En général leur effet sur les distances interatomiques reste faible et leur contribution à l'énergie de réseau se limite à quelques pour cents, jusqu'à atteindre 20 % dans le cas de molécules très légères telles que le méthane. Plus la température du solide augmente, plus les niveaux vibrationnels élevés sont peuplés et plus les sections élevées de la surface de potentiel deviennent importantes par rapport au fond du puits, la partie répulsive étant ainsi de plus en plus sollicitée. On peut le comprendre comme une conséquence de l'accroissement de l'énergie cinétique des vibrateurs : au fur et à mesure que

l'énergie des impacts augmente, les molécules se rapprochent davantage et leurs interactions deviennent plus fortement répulsives pendant les collisions.

Un effet conjugué de l'élévation de température et de la géométrie des murs de potentiels répulsifs est l'anharmonicité des vibrations qui provoque la *dilatation thermique* des solides, avec un accroissement de volume de l'ordre de 5 à 10 % entre 0 °K et la fusion. Si le potentiel était isotrope autour de chaque site du réseau une courbe de potentiel telle que celle de la figure 1.1 représenterait l'interaction entre une molécule centrale et son environnement dans toutes les directions. La surface de potentiel autour de cette molécule serait une surface de révolution parabolique. Mais d'une part l'environnement n'est pas continu mais discret et d'autre part quand il s'agit d'un solide moléculaire ; les atomes en interaction ne sont pas tous de même nature et les paramètres ε et σ de la courbe de potentiel dépendent des interactions entre atomes les plus proches, variables suivant les directions. Ces facteurs d'anisotropie font qu'une section plane de la surface de potentiel autour de cette molécule n'est pas une parabole mais une courbe asymétrique, variable selon l'orientation de la section, comme celle représentée sur la figure 2.9.

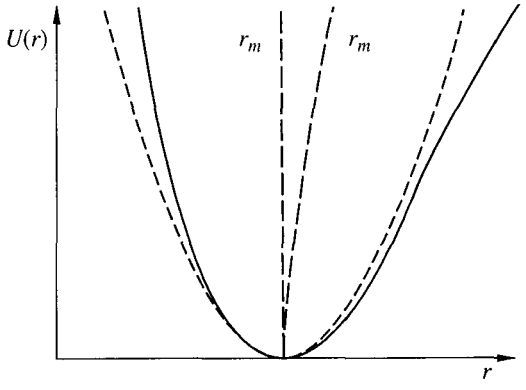


Figure 2.9 : Sections planes de deux surfaces de potentiel harmonique (courbe en pointillés) et anharmonique (courbe en trait plein), montrant l'augmentation de la séparation moyenne r_m entre molécules vers les niveaux élevés d'énergie dans le cas anharmonique.

On voit sur la figure que la séparation moyenne entre les atomes r_m est indépendante de l'énergie pour un potentiel harmonique tandis que dans le cas où les vibrations sont anharmoniques la séparation moyenne augmente avec l'énergie du vibrateur, c'est-à-dire avec la température du solide, entraînant la dilatation thermique du réseau. On a ici un exemple d'une traduction directe des détails du potentiel répulsif en un effet macroscopique mesurable. La dilatométrie est ainsi l'une des méthodes expérimentales d'étude des murs de potentiels répulsifs. Une

autre méthode indirecte est la calorimétrie : la chaleur spécifique d'un cristal est liée aux vibrations de réseau, caractéristiques de la structure cristalline.

2.4.3. Chaleur spécifique

La chaleur spécifique, qui est le coefficient d'accroissement d'énergie du cristal en fonction de la température, $C_V = (\partial U/\partial T)_V$, rend compte de la manière dont l'énergie est répartie dans les modes de vibrations des atomes ou des molécules constituant le cristal. L'énergie interne U du cristal est la somme de l'énergie de réseau et de l'énergie due aux oscillations des molécules autour de leurs sites, ce dernier terme pouvant être calculé en mécanique statistique à l'aide de la *fonction de partition* qui mesure le nombre moyen d'états thermiquement accessibles à une molécule pour une température donnée. L'expression exacte de C_V en mécanique statistique est une somme pondérée des énergies $h\nu$ associées à chaque vibration de réseau de fréquence ν, multipliées par une fonction de distribution des fréquences $g(\nu)$ telle que le produit $g(\nu)\,d\nu$ représente le nombre de fréquences normales dans l'intervalle ν à $\nu + d\nu$. On a ainsi :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = k \int_0^\infty \frac{(h\nu/kT)^2 e^{-h\nu/kT}}{(1 - e^{-h\nu/kT})^2} g(\nu)\, d\nu$$

Les fréquences des vibrations de réseau interviennent dans cette expression à travers leur population en fonction de la température, par le rapport $h\nu/kT$, et à travers leur population en fonction de la fréquence, c'est-à-dire leur spectre, par la fonction $g(\nu)$ qui représente la densité des modes d'oscillation collectifs (phonons) entre ν et $\nu + d\nu$. La figure 2.10 illustre un spectre de $g(\nu)$ en fonction de la fréquence.

Pour chaque phase cristalline d'un solide la fonction $g(\nu)$ est déterminée par les caractéristiques du réseau et des interactions moléculaires. Pour les solides moléculaires composés de molécules complexes, cette fonction dépend non seulement des positions mais des orientations des molécules. Ainsi, dans un même solide l'étude des spectres de phonons de part et d'autre des *transitions de phases* entre différentes structures cristallines apporte une information expérimentale sur la dépendance orientationnelle des forces répulsives dans les différentes phases cristallines.

On peut s'en rendre compte facilement dans le cas idéalisé où le puits de potentiel autour de chaque site est un paraboloïde de révolution. La fréquence de vibration d'une molécule dans ce puits est alors celle d'un oscillateur harmonique simple :

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

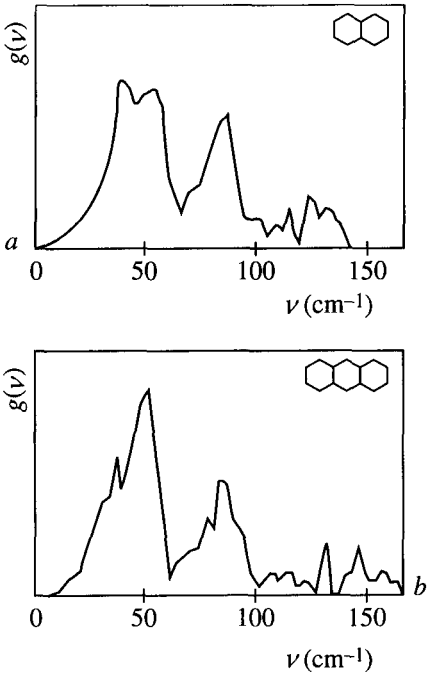


Figure 2.10 : Densité de phonons $g(\nu)$ en fonction de la fréquence ν pour le naphtalène (en haut) et l'antracène (en bas).

où m est la masse de l'oscillateur et k sa constante de force :

$$k = \frac{d^2U}{dr^2}$$

U étant toujours la somme des énergies intermoléculaires entre la molécule considérée et ses voisines, supposées fixées en leurs sites dans cette approximation très simplifiée. On voit bien dans ce cas que la fréquence de vibration de la molécule dépend de la *courbure du potentiel de paires* dans le fonds du puits. Les modèles plus évolués se rapprochent plus de la réalité en prenant en compte les couplages entre oscillateurs voisins et des surfaces de potentiel plus complexes, mais la force d'oscillateur reste toujours représentée par les coefficients du terme en d^2U/dr^2 dans le développement de l'énergie totale et détermine les fréquences des vibrations.

Historiquement, les théories qui relient la chaleur spécifique aux vibrations de réseau ont joué un rôle décisif dans l'application de la théorie des quanta et dans la compréhension de la dynamique en phase cristalline. Cette compréhension s'est précisée à travers les théories successives de Einstein, puis Debye, puis Born, jusqu'aux méthodes actuelles qui relient quantitativement les détails de la structure cristalline et du potentiel moléculaire aux mesures de chaleur spécifique en fonction de la température.

2.5. ORDRE ORIENTATIONNEL : CRISTAUX LIQUIDES ET CRISTAUX PLASTIQUES

Par leur action d'exclusion de l'espace disponible dans l'environnement resserré de la matière condensée, les forces répulsives imposent des contraintes géométriques, appelées *facteurs stériques*. Ces facteurs sont déterminés par la forme moléculaire et les conditions d'empilement compact et ils jouent un rôle structurant très important, se traduisant directement dans les propriétés physiques des phases condensées. Ainsi en bloquant ou en libérant les mouvements de rotation moléculaires, les facteurs stériques peuvent conférer une structure cristalline à un liquide dans le cas des cristaux liquides, ou bien conférer un caractère fluide à un solide, dans celui des cristaux plastiques.

Ces deux états ont des propriétés intermédiaires entre celles de l'état solide et de l'état liquide, ce qui leur vaut la dénomination de *mésophases,* ou phases *mésomorphes,* ce qui signifie phases de forme intermédiaire. Dans les deux cas les propriétés intermédiaires sont la conséquence de formes moléculaires extrêmes mais opposées : les cristaux liquides résultent de l'anisométrie moléculaire entraînant des forces répulsives fortement anisotropes, tandis que les phases cristallines plastiques apparaissent pour des molécules globulaires pour lesquelles les forces répulsives sont pratiquement sans dépendance orientationnelle.

2.5.1. Cristaux liquides

Dans un liquide les molécules sont libres de diffuser dans le milieu soit par rotation soit par translation, soit par une combinaison de ces deux mouvements dont le résultat est une trajectoire complexe des centres de gravité moléculaires dans le fluide. Au contraire en phase solide, ces mêmes centres de gravité sont fixés rigidement autour d'une position moyenne dont ils ne s'écartent que par leurs oscillations thermiques ou par les faibles déplacements imposés par leurs rotations moléculaires autour des sites du réseau. Ces rotations elles-mêmes sont plus ou moins libres selon les phases cristallines des composés. Les plus ordonnées sont les phases aux basses températures pour lesquelles les orientations moléculaires sont figées tandis que les phases rotationnelles désordonnées, quand elles existent, sont celles précédant immédiatement la fusion, où les molécules commutent continuellement entre les diverses orientations permises par la symétrie de la maille cristalline.

A la fusion il y a libération des centres de gravité par rapport à leurs sites en phase solide et les mouvements translationnels qui en résultent confèrent au liquide sa fluidité caractéristique. La particularité des cristaux liquides est de retenir l'ordre orientationnel du solide après la fusion à l'intérieur d'une phase intermédiaire précédant la transition vers un liquide isotrope. Les composés organiques possédant de telles mésophases ne sont pas rares : on en connaît plusieurs milliers. L'ordre intermédiaire entre les phases solide et liquide est même

peut-être un phénomène très général initiant la fusion à la surface des cristallites : lors d'une élévation de température très progressive on a pu suivre à la surface des cristaux l'apparition d'une dynamique translationnelle rapide, caractéristique d'une phase liquide, avec maintien de l'ordre orientationnel. Cette dynamique rapide se propage ensuite graduellement à partir de la surface externe ou des joints de grains vers les couches moléculaires internes du solide. La recherche progresse dans ce domaine et rejoint l'étude des mésophases plus stables présentées par les cristaux liquides.

Les composés formant des cristaux liquides ont des molécules allongées souvent porteuses de groupes polaires. Leur mésophase dans l'état liquide cristallin est trouble et visqueuse, elle s'étend sur plusieurs degrés jusqu'à quelques dizaines de degrés entre le solide et la phase liquide claire et isotrope obtenue à plus haute température. Entre les températures de transition *solide* → *mésophase* et *mésophase* → *liquide* il peut aussi exister des transitions entre mésophases différentes. On reconnaît trois catégories de cristaux liquides correspondant à divers types d'ordre : les nématiques, les cholestériques et les smectiques.

Les phases *nématiques* sont celles se rapprochant le plus d'un liquide ordinaire où les centres de gravité n'ont aucun ordre à longue portée, leur fluidité étant d'ailleurs proche de celle d'un liquide isotrope : typiquement on mesure dans un nématique une viscosité de 10^{-1} Poise, comparée à 10^{-2} Poise pour l'eau à température ambiante. L'ordre orientationnel est constitué par une disposition générale parallèle, ou quasi parallèle, des molécules entre elles, selon une direction moyenne dont le vecteur unitaire est appelé le *directeur*. La figure 2.11 illustre l'arrangement moléculaire dans un cristal liquide nématique et l'orientation du directeur.

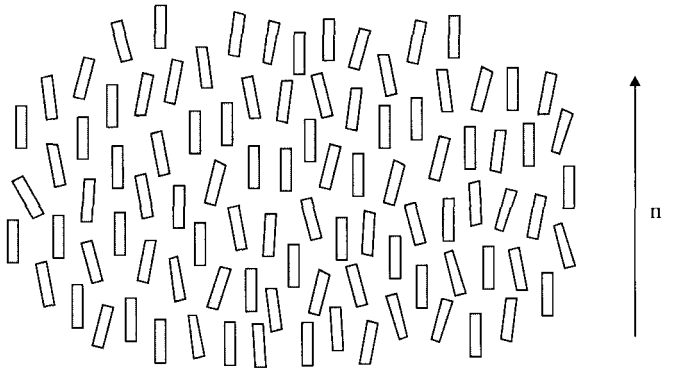


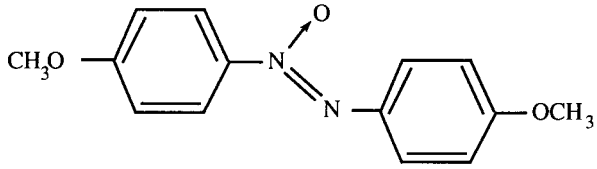
Figure 2.11 : Disposition des molécules dans un cristal liquide nématique.

Si les molécules individuelles sont inclinées d'un angle ϑ par rapport au directeur (leur orientation étant celle de leur plus grand axe moléculaire), on peut définir un paramètre d'ordre ξ :

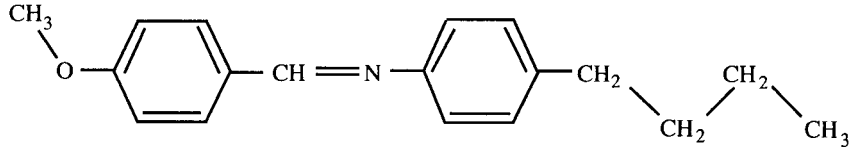
$$\xi = \frac{1}{2} < 3 \cos^2 \vartheta - 1 >$$

Pour un ordre orientationnel maximum la valeur moyenne de $\cos^2 \vartheta$ est un et, par suite, $\xi = 1$, tandis que ξ est nul pour des orientations relatives entièrement au hasard. Pratiquement la valeur de ξ la plus élevée mesurée en phase nématique est autour de 0.8 et la plus faible se situe entre 0.3 et 0.5, à l'approche de la transition vers le liquide.

Les composés organiques formant des mésophases nématiques sont appelés *nématogènes*. Des exemples bien étudiés de nématogènes sont le *p*-azoxyanisole (en abrégé PAA) et le *p*-methoxybenzylidene-*p*-butylaniline (MBBA) dont les molécules sont représentées sur la figure 2.12. Leur forme est celle de bâtonnets aplatis d'environ 20 à 25 Å de long et 5 Å de large où les noyaux benzéniques sont pratiquement coplanaires. Ces composés sont bien représentatifs d'une catégorie assez étendue de nématogènes comprenant deux noyaux benzéniques substitués en para et reliés entre eux par une double ou triple liaison portée par deux atomes intermédiaires. Les chaînes externes sont souvent flexibles et de longueurs variables avec une influence systématique de l'élongation sur la température de transition *liquide nématique* → *liquide isotrope,* décroissante quand la longueur de chaîne augmente.



PAA



MBBA

Figure 2.12 : Exemples de nématogènes.

Bien que largement dominants, les facteurs stériques ne sont pas les seuls à influencer la disposition relative des molécules : la polarisabilité des groupes et des liaisons situés entre les deux noyaux benzéniques joue aussi un rôle en favorisant la position des groupes polaires (souvent situés aux extrémités ou entre les noyaux) vis-à-vis des groupes polarisables de la molécule, minimisant ainsi les énergies attractives de dispersion. La polarité peut aussi privilégier des orientations mutuelles soit parallèles soit antiparallèles entre molécules proches voisines. On retrouve ici comme souvent ces facteurs d'ordre secondaires, très

généralement présents dans les structures des phases condensées en complément des facteurs géométriques.

Les cristaux liquides *cholestériques* sont structurés comme les nématiques dans le plan moléculaire mais de plus les directeurs des plans moléculaires successifs ont une orientation variant progressivement suivant une hélice. Le caractère fluide de liberté et de désordre des centres de gravité moléculaires persiste à l'intérieur de chaque couche comme dans un nématique. La figure 2.13 montre le décalage progressif de l'orientation des directeurs donnant aux liquides cholestériques la structure de liquides nématiques distordus.

Si l'incrément angulaire entre deux couches successives est $2\pi/n$, après un nombre n de décalages angulaires le $(n+1)$ième directeur retrouve l'orientation du premier directeur. Le *pas* de l'hélice est égal à l'espacement total entre les couches de même orientation séparées par une révolution complète du directeur, il correspond à l'épaisseur de n couches. Une particularité intéressante est que ce pas est de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde visibles et extrêmement sensible à la température et aux champs électrique ou magnétique. De ce fait les réflexions de la lumière par deux couches successives de même orientation produisent des effets de coloration variables suivant le pas, utilisables dans diverses applications pratiques. La figure 2.14 montre la variation de la longueur d'onde réfléchie en fonction de la température pour deux cristaux liquides cholestériques. La longueur d'onde est égale au produit du pas de l'hélice par l'indice de réfraction.

On voit que pour des élévations de température de quelques degrés le pas varie suffisamment pour faire changer progressivement la coloration de la lumière réfléchie du rouge à l'orangé, au vert et au bleu. On réalise ainsi des matériaux *thermochromes* assez stables pour servir de bons indicateurs de température dans une gamme prédéterminée et être utilisés à des fins décoratives ou techniques. Actuellement des matériaux thermochromes entrent dans la composition d'encres servant à l'impression de tissus ou de revêtements muraux dont la coloration change avec la température du support. Dans les domaines techniques des exemples d'applications sont la détection de points chauds sur les microcircuits, la localisation de fractures ou de tumeurs en médecine, la visualisation par conversion d'images infrarouges. Les propriétés optiques des nématiques et des cholestériques sont aussi très largement utilisées dans les techniques d'*affichage optique* : un champ électrique très faible suffit à modifier ponctuellement les orientations moléculaires et la réflexion de la lumière sur un écran d'affichage, et cela avec un temps de réponse très court le film optique étant fluide.

D'autres applications font appel à la variation du pas des hélices cholestériques en fonction du champ électrique ou du champ magnétique, ou en fonction de la composition chimique d'un mélange, permettant par exemple de détecter la présence d'un polluant modifiant le pas. Ce dernier effet a été appliqué à une technique de visualisation d'images en ultraviolet : l'image est focalisée sur un film d'esters cholestériques où le rayonnement UV provoque une réaction photochimi-

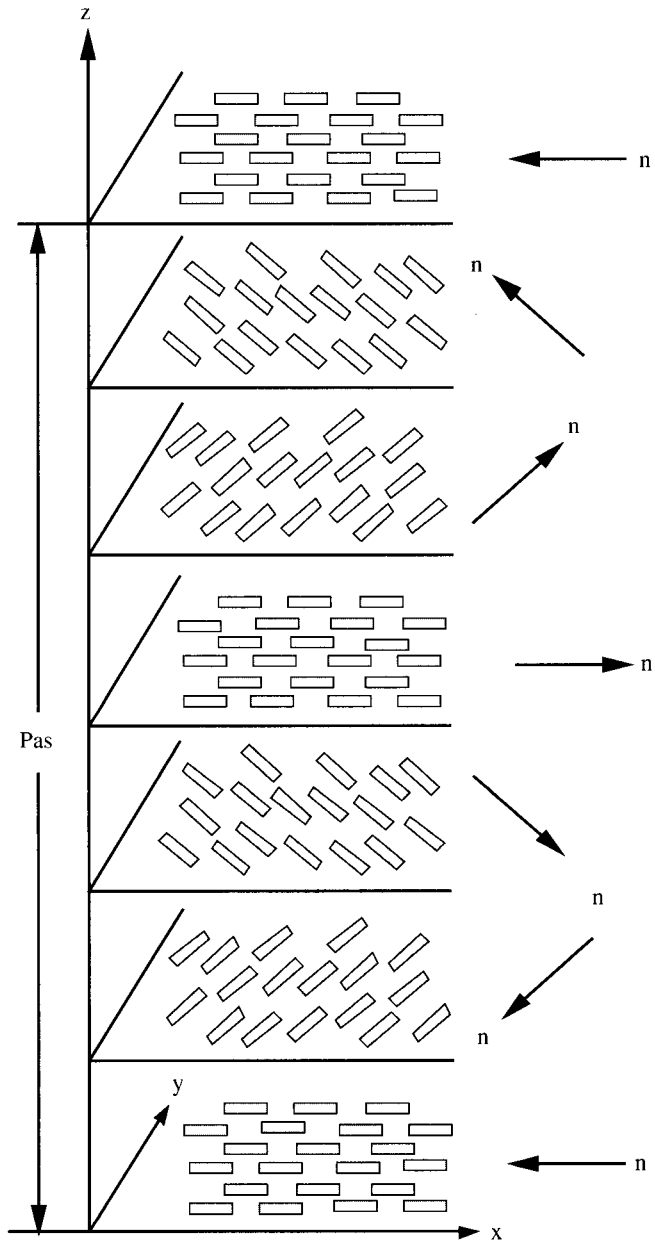


Figure 2.13 : Décalages progressifs des orientations moléculaires dans les plans successifs d'un cristal liquide cholestérique. Les vecteurs n sont les directeurs associés à chaque couche moléculaire.

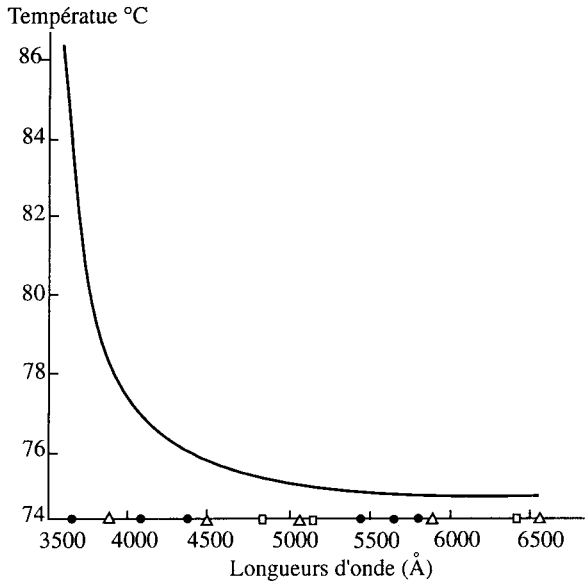


Figure 2.14 : Variation de la longueur d'onde de la lumière réfléchie en fonction de la température, pour un cristal liquide cholestérique, ici le nonanoate de cholestérol.

que, modifiant localement le pas des hélices et rendant visible l'image par éclairage en lumière naturelle.

La troisième catégorie de cristaux liquides est constituée par les *smectiques* qui sont des mésophases plus ordonnées que les nématiques ou les cholestériques. Dans les smectiques les molécules de formes cylindriques allongées sont ordonnées avec leurs extrémités disposées en couches parallèles et leurs grands axes moléculaires perpendiculaires aux plans des couches (smectiques A) ou légèrement inclinés par rapport à la normale aux plans des couches (smectiques C). Les couches successives sont équidistantes, leur épaisseur de 20 à 30 Å correspondant approximativement à l'élongation totale des molécules. Chaque couche des smectiques A ou C forme un liquide bidimensionnel dans lequel les molécules sont libres de se déplacer sans ordre des centres de gravité, tandis que cet ordre existe sous forme d'une périodicité des positions dans la direction perpendiculaire au plan des couches. Enfin il existe une troisième variété de smectiques notée B pour laquelle l'ordre translationnel existe aussi dans les couches qui deviennent alors rigides comme en phase solide bidimensionnelle mais assez découplées entre elles. La figure 2.15 schématise les positions des molécules dans des smectiques A et C. Certains composés présentent à la fois des mésophases smectiques et nématiques, dans ce cas les phases smectiques sont toujours à plus basse température et lorsqu'il existe différentes variétés de la phase smectique pour le même composé, la succession des phases pour des températures croissantes est toujours vers un

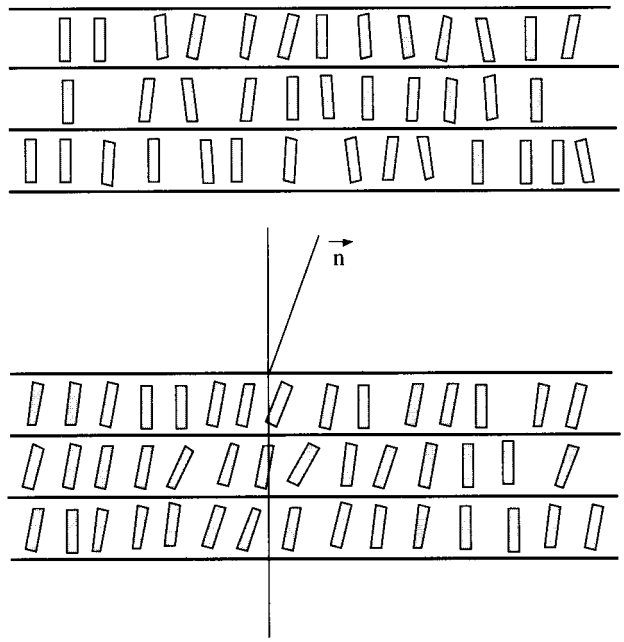


Figure 2.15 : Disposition des molécules perpendiculaires ou inclinées par rapport au plan des couches smectiques A (en haut) et C (en bas).

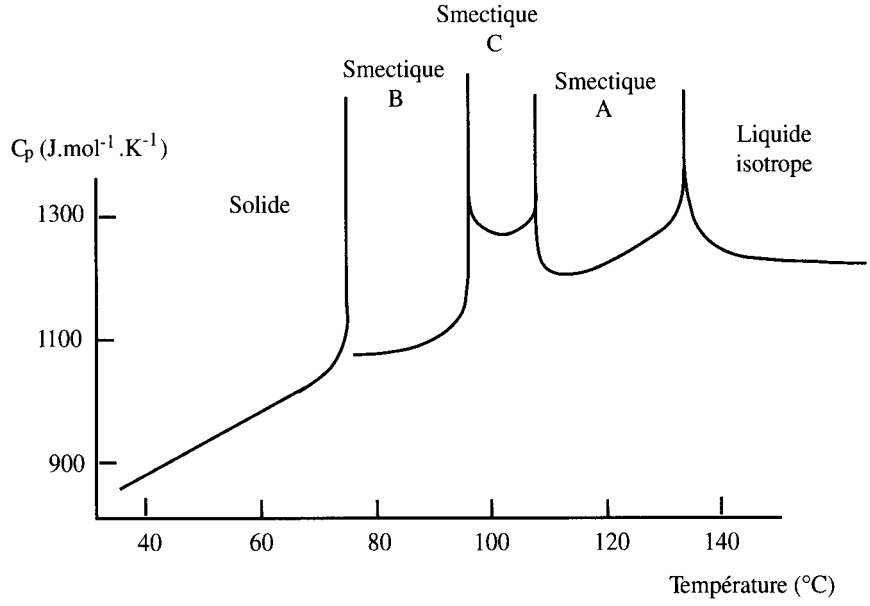


Figure 2.16 : Chaleur spécifique dans les différentes mésophases du n-amyl 4-n-dodecyloxy-benzilidène 4-amino-cinnamate.

désordre croissant, c'est-à-dire dans le sens *solide* → *smectique* B → *smectique* C → *smectique* A → *nématique* ou *cholestérique* → *liquide isotrope.*

Un exemple de succession des trois variétés de smectiques entre les phases solide et liquide isotrope est représenté sur la figure 2.16.

2.5.2. Cristaux plastiques

Lorsque les molécules sont de forme globulaire, l'état solide peut présenter une mésophase dans laquelle les centres de gravité sont fixés aux sites du réseau cristallin, tandis que les molécules peuvent pivoter librement autour de ces sites avec une amplitude et une vitesse angulaire égales ou même supérieures à celles de la phase liquide. On désigne cette mésophase *cristal plastique,* ou phase solide *rotationnelle,* ou encore phase solide *orientationnelle désordonnée.* Cette phase plastique est toujours la dernière phase solide décrite par élévation de la température depuis les phases cristallines à basse température jusqu'à la fusion. Le réseau cristallin peut être le même que dans la phase précédant immédiatement le cristal plastique ou bien changer à la transition en augmentant le volume disponible par molécule, le coefficient d'empilement K étant réduit en proportion. Un cas un peu particulier est celui où il existe une phase *cristal vitreux* juste au-dessous de la phase plastique, dans un domaine de température qui peut recouvrir celui des phases orientationnelles ordonnées.

La plasticité se traduit par un aspect cireux des matériaux et un fluage fortement accru par rapport aux phases orientationnelles ordonnées. Le tableau 2.6 montre les valeurs des pressions qu'il faut appliquer à un échantillon solide pour le faire fluer à travers un trou, en comparant ces valeurs pour les phases cristallines ordonnée et plastique. Certains solides plastiques figurant dans ce tableau sont très proches de la structure et de la dynamique de la phase liquide et se comportent en fait comme des liquides de haute viscosité.

Tableau 2.6 : Pressions de fluage des cristaux moléculaires dans leurs phases ordonnées et plastiques.

	Pression de fluage (kg/cm^2)	
	Cristal ordonné	Cristal plastique
CBr_4	1500	250
C_2Cl_6	3600	250
Camphre	450	250
Borneol	860	240
Anhydride camphrique	1500	760
Dichlorobenzène	1150	740

L'analogie avec la dynamique rotationnelle de la phase liquide est particulièrement évidente dans la réponse des cristaux plastiques à un champ électrique appliqué de l'extérieur. La permittivité relative, ε, caractérise la réponse d'un milieu à un champ électrique, mettant en jeu la polarisation d'orientation créée par l'alignement des molécules polaires dans le champ. Lorsque les molécules sont dans une phase orientationnelle figée, l'alignement dipolaire est réduit aux contributions de libration et aux rares fluctuations d'orientation permises. La polarisation reste faible et la permittivité reste proche de sa limite inférieure, ε_∞. Au contraire, dans les phases rotationnelles l'alignement dipolaire peut s'effectuer très rapidement dans la direction du champ et la permittivité prend une valeur proche de sa limite supérieure, ε_s, dont la valeur dépend du moment dipolaire moléculaire, des corrélations d'orientation entre molécules voisines et à un moindre degré de la température. Le tableau 3.2 au chapitre suivant illustre l'écart entre les deux valeurs limites ε_∞ et ε_s. Dans le cas des cristaux plastiques, le passage de la valeur basse à la valeur élevée de la permittivité accompagne la transition de phase libérant les degrés de liberté rotationnels. Les mesures en fonction de la température montrent que c'est une valeur égale, ou parfois légèrement supérieure, à celle de la phase liquide qui est atteinte dans la phase cristalline plastique. La figure 2.17 montre le saut de la permittivité à la transition de la

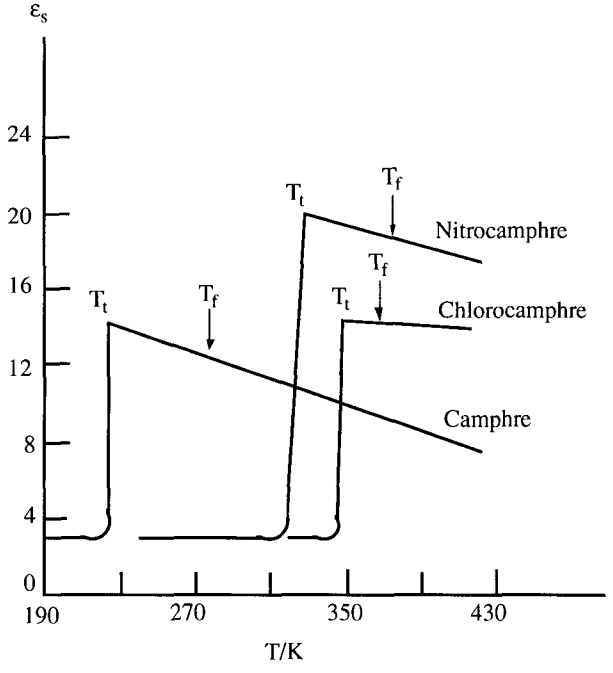


Figure 2.17 : Permittivité en fonction de la température pour le camphre et deux de ses dérivés à la transition de phases cristal ordonné-cristal plastique (T_t) et au-delà jusqu'à la phase liquide (T_f).

phase non rotationnelle vers la phase plastique pour le camphre et deux de ses dérivés. La valeur élevée est ensuite retenue dans le liquide avec une décroissance assez lente en fonction de la température.

Les interactions dominantes dans les composés ayant des phases plastiques sont les forces à courte portée répulsives et les forces attractives de dispersion. Les interactions entre dipôles permanents peuvent aussi contribuer à l'énergie attractive, tant que cette contribution dipolaire reste inférieure ou voisine de l'énergie thermique kT. Au-delà la forte directivité des interactions dipolaires bloque la rotation moléculaire et empêche la formation de phases plastiques. Par exemple, on n'observe pas de phase plastique dans HF tandis que HCl, HBr et HI en ont une, et de même le méthane et un grand nombre de dérivés substitués du méthane forment des phases plastiques, tandis que les interactions dipolaires intenses empêchent leur formation dans CH_3F et CH_3Cl.

Enfin, la symétrie moléculaire peut induire des effets importants à l'échelle macroscopique. Les cristaux plastiques en fournissent un exemple remarquable avec l'apparition d'une phase bien particulière, décelée il y a quelques années seulement : l'état cristallin vitreux, où le désordre orientationnel se trouve gelé de la même manière que le désordre translationnel est gelé dans un verre ordinaire. L'existence de cette phase est conditionnée par la présence d'une simple rupture de symétrie rendant les orientations moléculaires discernables, comme peut le faire la présence d'un substituant sur les molécules sphéroïdales ou ellipsoïdales telles que l'éthane, le néopentane (un méthane tétraméthylé), le benzène ou le cyclohexane. Une autre sorte de marquage peut résulter de la présence d'un

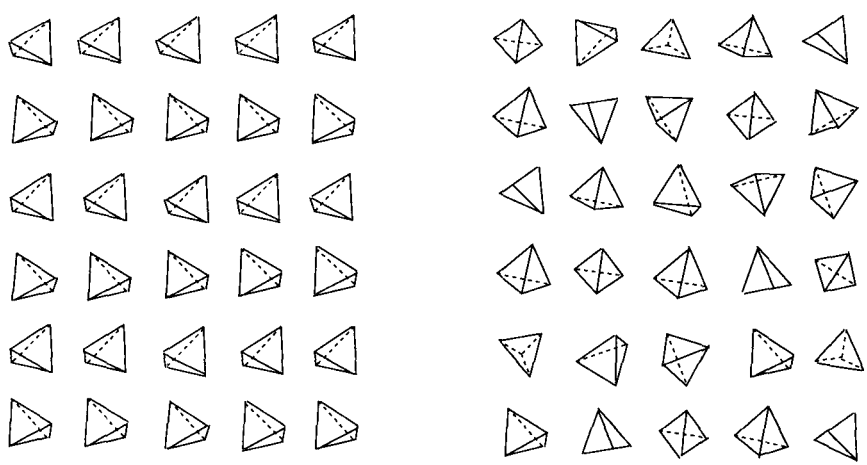


Figure 2.18 : Orientation mutuelle de moléculaire à symétrie tétraédrique dans une phase ordonnée et dans une phase désordonnée (cristal plastique et cristal vitreux).

atome N, S ou O (hétéroatome) inséré dans une chaîne carbonée cyclique. Ces éléments distinctifs perturbent à peine la dynamique rotationnelle mais créent une anisotropie de potentiel suffisante pour geler les positions angulaires dans un état de désordre statistique lors d'un refroidissement rapide (trempe). La figure 2.18 illustre les orientations mutuelles de molécules à symétrie tétraédrique dans un cristal ordonné et dans le cristal orientationnellement désordonné du même composé, représentant aussi bien la phase plastique que la phase cristal vitreux.

2.6. ORDRE ORIENTATIONNEL : MICELLES, MEMBRANES, VÉSICULES

Les effets stériques des forces répulsives structurent différemment les milieux homogènes, c'est-à-dire les corps purs, ou les milieux hétérogènes à plusieurs composants. En particulier dans les milieux liquides, la présence d'une forte anisotropie moléculaire chez l'un des composants peut entraîner une micro-organisation sous forme de petits agrégats (micelles), de couches étendues (membranes) ou de poches contenant du solvant (vésicules, liposomes). Ces microstructures, les *colloïdes d'association*, ont par ailleurs une importance pratique considérable. Il est intéressant de voir comment la géométrie moléculaire, en se conjuguant avec d'autres interactions (coulombiennes, entropiques, liaisons hydrogène) conduit les solutions à s'auto-organiser en colloïdes selon des microstructures soit sphériques, soit cylindriques, soit planaires ou cellulaires, leur assemblage dépendant de la forme des constituants.

2.6.1. Etat colloïdal

Lorsqu'un composé se dissout dans un autre en formant une vraie solution, les particules de soluté sont de dimensions moléculaires excédant rarement un nanomètre (10 Å). Les molécules du solvant et du soluté sont généralement de tailles comparables et en moyenne les molécules de soluté se répartissent uniformément dans le continuum formé par le solvant. L'état colloïdal de la matière est différent dans la mesure où les interactions agissent d'abord à une échelle mésoscopique de micro-organisation (mésoscopique étant le terme pour désigner une taille intermédiaire). Les colloïdes sont des dispersions de particules dont la taille est très supérieure à celle des molécules de solvant, comprise dans une gamme assez large entre 1 nm et 1000 nm (1 μm), la limite supérieure de taille étant un peu arbitraire, le critère principal étant l'absence de sédimentation des particules sous l'effet de leur propre poids. Il existe des types très différents de colloïdes selon les phases physiques (solide, liquide ou gaz) du composé dispersé et du milieu de dispersion. A titre d'exemple le tableau 2.7 présente une liste de colloïdes biphasiques d'usage courant.

Tableau 2.7 : Exemples de colloïdes.

Phase dispersée	Milieu de dispersion	Nature	Exemples
Gaz	Liquide	Mousse	Mousses de détergents Mousses alimentaires(bière)- Mousses de flottation- Mousses d'extincteurs
	Solide	Mousse solide	Desserts-Joints-Isolants- Flotteurs-Solides poreux- Zéolithes
Liquide	Gaz	Aérosol	Sprays de parfumerie- Sprays industriels-Brouillards- Fumées
	Liquide	Emulsion	Lait-Mayonnaise-Cosmétiques- Crèmes pharmaceutiques
	Solide	Emulsion solide	Crèmes glacées- Revêtements bitumineux
Macromolécules Molécules amphiphiles	Liquide	Fluide Gel	Teintures-Eaux savonneuses- Biofluides (sang)- Gelées-Colles-Cosmétiques- Biotechnologies
Solide	Gaz	Aérosol	Produits de traitement des plantes-Vent de sable- Poussières volcaniques- Fumées industrielles
	Liquide	Sol Suspension	Colloïdes minéraux-Argiles- Boues-Peintures-Encres d'imprimerie-Produits photographiques- Pâte dentifrice- Produits alimentaires
	Solide	Dispersion	Verre de rubis (or/verre)- Opales-Perles-Cermets- Plastiques pigmentés

Les colloïdes triphasiques ont également une grande importance économique. Ainsi on forme des systèmes eau-pétrole-roche en injectant de l'eau ou de la vapeur sous pression pour récupérer le pétrole inclus dans les roches souterraines poreuses. On forme aussi des systèmes gaz-solvant-solide en utilisant des solides poreux à structure capillaire pour la séparation des mélanges naturels tels que

CO_2 + CH_4. On forme des systèmes ternaires eau-huile-minerai pour la séparation des minerais ou des impuretés solides de l'eau par flottation.

Une caractéristique commune à tous les colloïdes est le grand nombre de molécules disposées à l'interface entre les particules et le milieu de dispersion (ou d'atomes si les particules dispersées sont des macromolécules). Du fait de ce rapport élevé entre surface et volume, simple conséquence de la petite taille des particules, une forte proportion du milieu colloïdal se trouve située aux interfaces. Ainsi les propriétés de l'ensemble du milieu sont celles d'une matière riche en interfaces, particulièrement sa réactivité chimique. La figure 2.19 illustre la variation de la proportion de molécules situées à la surface d'un agrégat, tel qu'une particule colloïdale, en fonction du diamètre de l'agrégat, ici avec des molécules constituantes de dimensions environ 4 Å.

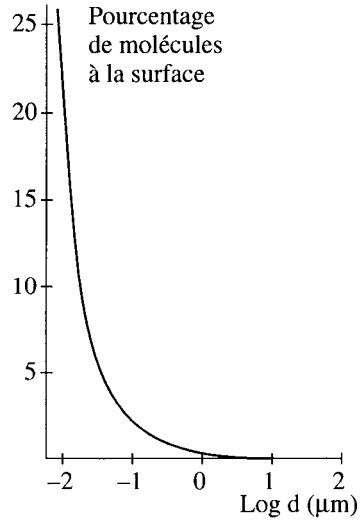


Figure 2.19 : Pourcentage de molécules situées à la surface d'un agrégat en fonction du nombre de molécules de l'agrégat. Ici les molécules constituantes ont un diamètre de 4 Å. (D'après D.H. Everett, *Basic Principles of Colloid Science.*)

La science des colloïdes est un domaine varié et très riche en applications. Les forces s'exerçant entre particules colloïdales sont elles-mêmes différentes des forces intermoléculaires et très dépendantes du milieu dans lequel elles se propagent. Leur étude expérimentale est très récente et en plein essor grâce à des techniques mesurant les forces exercées par une particule depuis sa surface jusqu'à 250 Å, soit une distance représentant plusieurs dizaines de diamètres moléculaires d'un solvant comme l'eau. Cette très longue portée est attribuée à un mécanisme de relais par polarisation des molécules de solvant se transmettant de proche en proche à travers le milieu.

2.6.2. Molécules amphiphiles

Dans les colloïdes d'association les particules dispersées sont des *microagrégats* constitués de molécules de tailles individuelles normales, initialement dissoutes dans un solvant polaire, puis qui s'autoassocient au-dessus d'une certaine concentration en molécules de soluté, appelée concentration micellaire critique (en abrégé CMC). Le plus généralement les molécules qui s'autoassocient sont des molécules *amphiphiles.* A une extrémité de ces molécules se situe un groupe hydrophile, la *tête*, polaire ou ionique. Le reste de la molécule est constitué d'une ou plusieurs *chaînes allongées* hydrocarbonées, plus ou moins flexibles selon la nature des liaisons entre carbones. Les chaînes sont hydrophobes et lipophiles. Des exemples typiques de molécules amphiphiles sont les savons d'acides gras, les détergents et plusieurs lipides naturels. Parmi les premiers, des savons anioniques courants correspondent à la formule générale $CH_3(CH_2)_4\ COO^-\ Na^+$ tels que les palmitates de sodium (n = 16). Un détergent anionique est le sulfate de sodium laurylé $CH_3(CH_2)_{11}OSO_2O^-\ Na^+$, utilisé dans les shampooings.

La caractéristique principale de ce type d'amphiphiles est leur forte tendance à s'adsorber aux interfaces air-eau, la partie hydrophobe échappant au milieu aqueux tandis que la partie hydrophile reste immergée dans l'eau. Ces composés actifs aux surfaces sont appelés *tensioactifs.* Leur effet est d'abaisser la tension interfaciale ou superficielle, facilitant ainsi la formation de nouvelles interfaces, et de ce fait ils sont largement utilisés comme agents dispersants tels que des agents nettoyants, agents mouillants, stabilisants des colloïdes. Parmi les lipides, les plus abondants constituants des membranes naturelles sont des phospholipides à doubles chaînes hydrocarbonées, dont la formule générale est représentée sur la figure 2.20. Les différents groupes de tête correspondent à des membranes cellulaires de différentes origines. Ainsi la phosphatidylcholine (PC) et la phosphatidylethanolamine (PE) sont les principaux phospholipides constituant les membranes des cellules animales.

2.6.3. Micelles

Les structures des colloïdes formés par autoassociation sont assez variées et très sensibles à la forme des molécules individuelles entrant dans la composition des microagrégats. Aux faibles concentrations ($< 10^{-4}$ M), beaucoup d'amphiphiles sont solubles dans l'eau sous forme de simples solutions et dans le cas de composés ioniques comme les savons d'acides gras ou les détergents, ils se dissocient en électrolytes. Une partie des molécules est adsorbée aux surfaces de la solution, c'est-à-dire à l'interface air-eau et sur les parois. Lorsque la concentration augmente, cette adsorption augmente jusqu'à atteindre la saturation, les molécules serrées les unes contre les autres occupant toute la surface et les chaînes hydrophobes pointant vers l'extérieur de l'eau. A la concentration micellaire critique

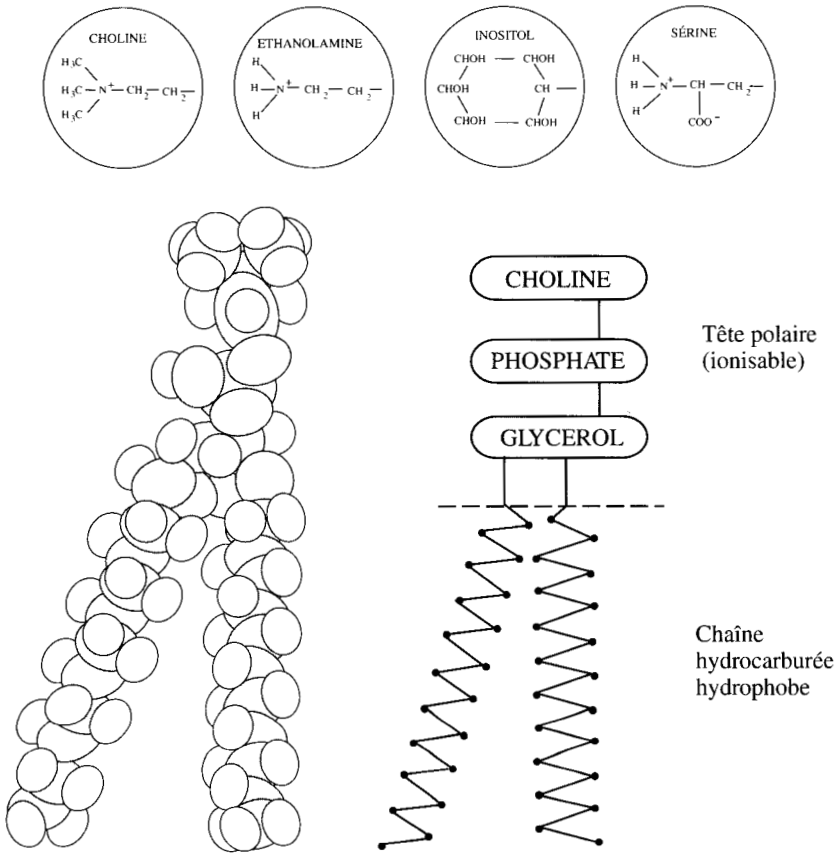


Figure 2.20 : Têtes polaires des molécules de phospholipides (en haut) et allure générale des molécules (en bas).

apparaît un nouveau processus d'agrégation qui est la formation de micelles. Ce sont des microstructures dans lesquelles les parties hydrophobes se joignent entre elles en formant des régions qui excluent l'eau, tandis que les têtes hydrophiles forment une enveloppe extérieure optimisant leurs interactions avec l'eau et avec les ions de charge opposée de la solution. La figure 2.21 montre différents types de structures micellaires correspondant à des lipides simples à chaîne hydrocarbonée unique (savons, détergents).

Les micelles sphériques formées dans ces conditions de concentration moyenne, juste au-dessus de la concentration micellaire critique (CMC), sont monodisperses : elles forment une dispersion de particules de taille uniforme correspondant généralement à 50 à 60 molécules amphiphiles par micelle. L'intérieur de ces micelles est entièrement occupé par les chaînes hydrocarbonées, formant une microphase liquide dont la viscosité dépend de la mobilité des chaînes plus ou moins rigides ou souples, étirées ou repliées, selon leur constitution (doubles

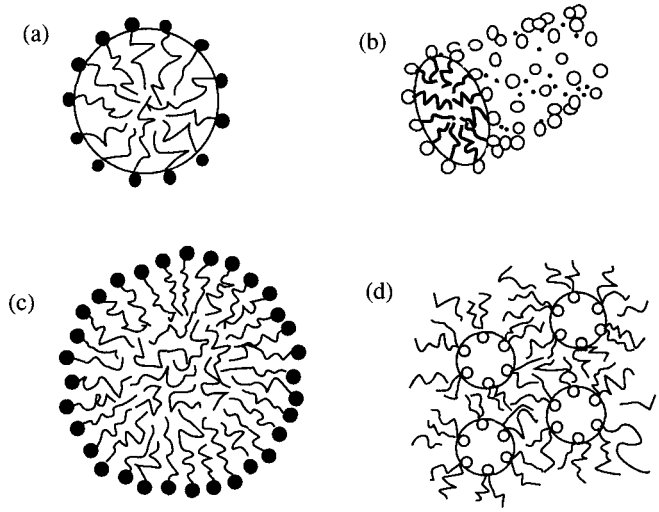


Figure 2.21 : Différents types de micelles : (a) micelles sphériques, (b) micelles cylindriques, (c) micelles incorporant des produits organiques non polaires, (d) micelles inverses.

et triples liaisons, ramifications, noyaux aromatiques) et leur température. Si le milieu aqueux contient des composés organiques non polaires (lipophiles), ceux-ci peuvent être solubilisés par incorporation dans le milieu interne hydrocarboné, gonflant les micelles (figure 2.21 (c)).

Lorsque la concentration en molécules amphiphiles continue à augmenter au-delà de la CMC, les micelles sphériques commencent à se déformer en disques aplatis ou en barreaux cylindriques et pour les concentrations encore plus élevées, où la proportion d'amphiphiles domine sur celle de l'eau, apparaissent des phases lamellaires telles que des phases smectiques A ou C, représentées sur la figure 2.22.

Dans d'autres conditions les molécules amphiphiles s'assemblent en bicouches qui évoluent vers la formation de membranes et de vésicules. Enfin, certaines molécules à chaînes volumineuses s'assemblent en micelles inverses, dans lesquelles l'eau est contenue dans la poche hydrophile et les chaînes hydrocarbonées constituent le milieu externe (figure 2.21 (d)).

Des considérations de géométrie moléculaire très simples permettent d'expliquer et de prévoir les structures d'autoassemblage de chaque type. Ces considérations reposent sur le rapport entre la surface des têtes et le volume occupé par les chaînes hydrocarbonées, où les molécules amphiphiles sont assimilées à des sections coniques attachées à des têtes sphériques prenant des formes en cornet de glace (une seule chaîne) ou en bouchon de champagne (deux chaînes), plus ou

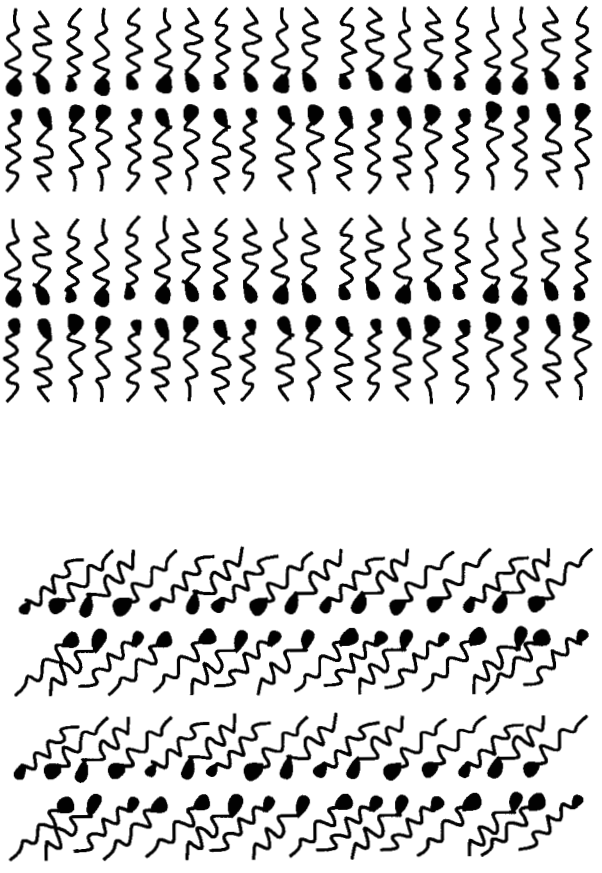


Figure 2.22 : Assemblage des molécules amphiphiles en phases lamellaires smectiques de type A ou C.

moins accentuées selon les dimensions respectives des têtes et des chaînes. La figure 2.23 illustre ces formes schématiques.

Quantitativement, l'encombrement stérique de la chaîne peut être caractérisé par le rapport v/l entre son volume et sa longueur et celui de la tête par une surface effective σ, prenant en compte les répulsions de cœur dur et électrostatiques entre têtes voisines (ioniques ou polaires). La longueur l doit vérifier une condition assurant la fluidité de la chaîne, soit $l \leq l_c$, où l_c est une longueur de la chaîne étirée. Une estimation approchée de l_c et de v en fonction du nombre d'atomes de carbone n pour une chaîne hydrocarbonée saturée est donnée par les relations :

$$l_c(\text{Å}) \sim 1.5 + 1.265\, n\,, \qquad v(\text{Å}^3) \sim 2.7\,(1 + n)$$

La surface de tête, σ, varie pour un composé déterminé en fonction de la teneur en électrolytes dissous dans le milieu aqueux : les contre-ions entourant les têtes

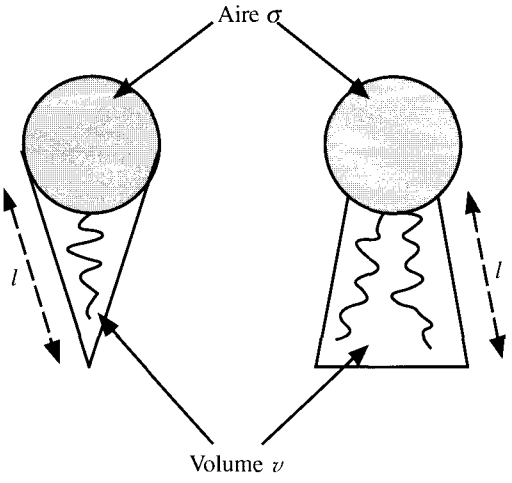


Figure 2.23 : Paramètres géométriques des molécules amphiphiles.

hydrophiles jouent un rôle d'écran qui diminue les répulsions électostatiques entre têtes voisines, donc la valeur de σ.

Dans le cas d'une micelle sphérique, son rayon est voisin de la longueur de chaîne l et on peut calculer le nombre approché de molécules constituantes en divisant le volume de la sphère par υ ou sa surface par σ, soit $N = \frac{4\pi l^3}{3\upsilon} = \frac{4\pi l^2}{\sigma}$, d'où $l = \frac{3\sigma}{\upsilon}$. De sorte que la condition de formation de micelles sphériques s'écrit, en fonction de $l_c \geq l$,

$$\upsilon/\sigma \cdot l_c \leq \frac{1}{3}$$

De même, pour la formation d'une micelle cylindrique de longueur L et de rayon c, $N = \frac{\pi l^2 L}{\upsilon} = \frac{2\pi l L}{\sigma}$ et la valeur limite du rapport $\upsilon/\sigma \cdot l_c$ est 1/2. Pour celle d'une couche plane sa valeur est 1. Ainsi ce facteur de forme $\upsilon/\sigma.l_c$ permet de caractériser le mode d'assemblage des molécules amphiphiles à l'aide de trois paramètres géométriques simples, pouvant être soit mesurés soit estimés d'après la structure moléculaire. Bien que très rudimentaire, ce critère se vérifie bien dans la réalité. Par exemple pour le dodecyl-sulfate de sodium $\upsilon \sim 350$ Å^3, $l_c \sim 17$ Å et $\sigma \sim 65$ Å^2, de sorte que $\upsilon/\sigma \cdot l_c \sim 0.32$, ce détergent forme des micelles sphériques. Pour des phospholipides à double chaîne, typiquement $\upsilon \sim 1000$Å^3, $l_c \sim 23$ Å, $\sigma \sim 70$ Å^2 et $\upsilon/\sigma.l_c \sim 0.62$, ces molécules ne forment pas de micelles sphériques dans l'eau mais s'assemblent en bicouches membranaires. Pour le tensioac-

tif à double chaîne di-2-ethylhexyl sulfosuccinate de sodium dont la tête polaire est plus petite, $v \sim 600$ Å^3, $l_c \sim 8$ Å, $\sigma \sim 60$ Å^2, $v/\sigma \cdot l_c \sim 1.25$, l'assemblage se fait en couche mais peut se transformer en micelles inverses par addition de traces d'eau, diminuant la surface de tête avec formation d'une inclusion aqueuse.

La figure 2.24 et le tableau 2.8 récapitulent les différents types de structures formés selon les valeurs du facteur de forme $v/\sigma \cdot l_c$.

Tableau 2.8 : Critères stériques d'autoassociation.

$v/\sigma l_c$	Structure	Exemples
< 1/3	Micelles sphériques	Lipides à chaîne simple (savons et détergents ioniques)
1/2 à 1/3	Micelles cylindriques	Lipides à chaîne simple et petite tête (savons et détergents dans les solutions d'electrolytes concentrées)
1/2 à 1	Bicouches (vésicules)	Lipides à double chaîne (phospholipides et glycolipides)
1 à 2	Bicouches (membranes)	
2 à 3	Micelles cylindriques inverses	Lipides à double chaîne et petite tête (phospholipides insaturés, cholestérol)
> 3	Micelles sphériques inverses	

2.6.4. Membranes, vésicules

Les bicouches membranaires sont formées par l'assemblage de deux monocouches dont les interfaces lipophiles se disposent en regard l'une de l'autre tandis que les têtes hydrophiles restent au contact du milieu aqueux. Elles constituent les enveloppes de toutes les cellules végétales et animales et sont donc extrêmement répandues et variées. Les molécules amphiphiles composant ces bicouches ont des facteurs de formes proches de l'unité, soit le double des facteurs de formes moléculaires entrant dans la formation de micelles : à valeurs égales de σ et l_c, lorsque le volume des chaînes double (par exemple en passant d'une simple à une double chaîne), le facteur de forme augmente d'autant, passant d'une valeur comprise entre 1/3 et 1/2 à une valeur comprise entre 2/3 et 1. Pour les plus faibles valeurs, les bicouches sont incurvées et peuvent se refermer spontanément, éliminant leurs bords pour former des vésicules dont la structure est stable et monodisperse. Les figures 2.25 et 2.26 montrent des assemblages de bicouches en membranes, vésicules et liposomes. Les liposomes sont des vésicules dont la bicouche est constituée de lipides et dont le milieu de dispersion est une solution aqueuse.

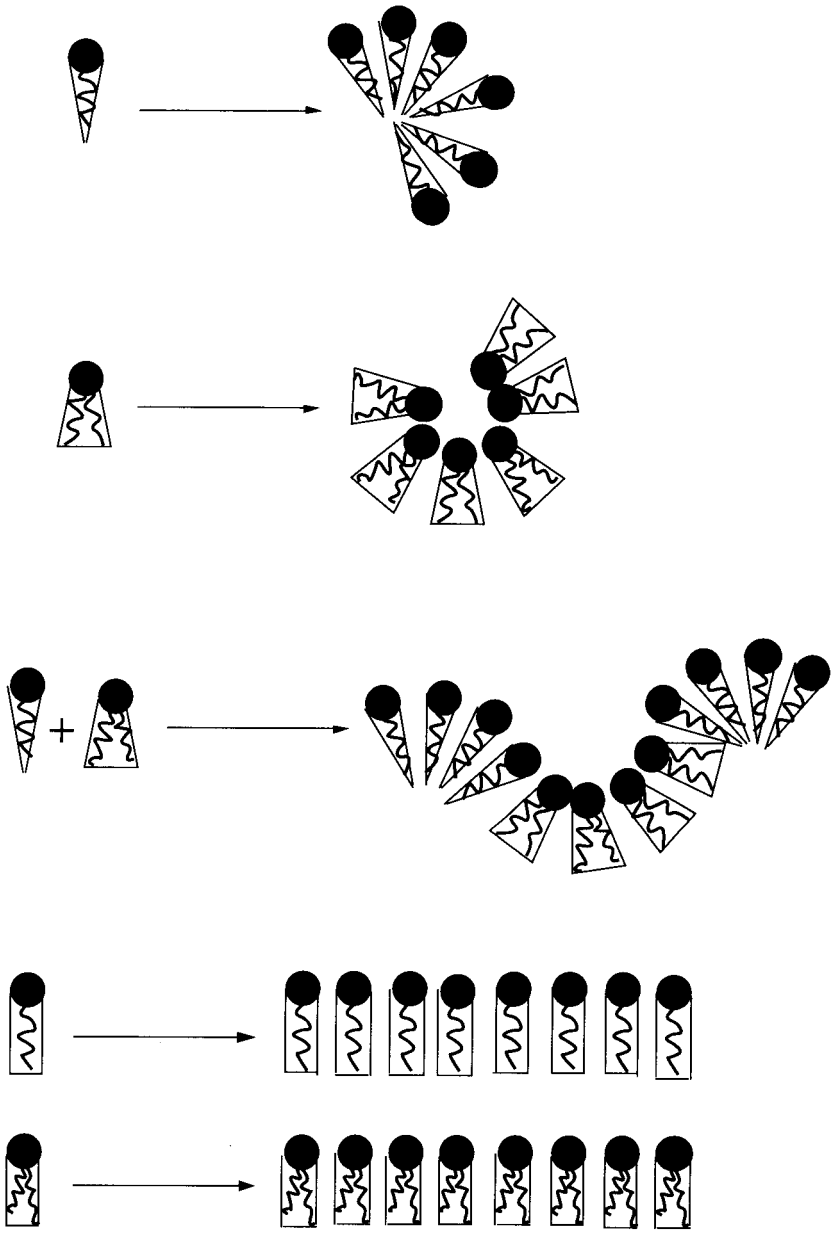


Figure 2.24 : Schéma d'autoassociation des molécules amphiphiles à simples et à doubles chaînes.

Les bicouches ont une caractéristique fonctionnelle importante qui est la fluidité dans le plan membranaire, analogue à celle des cristaux liquides smectiques

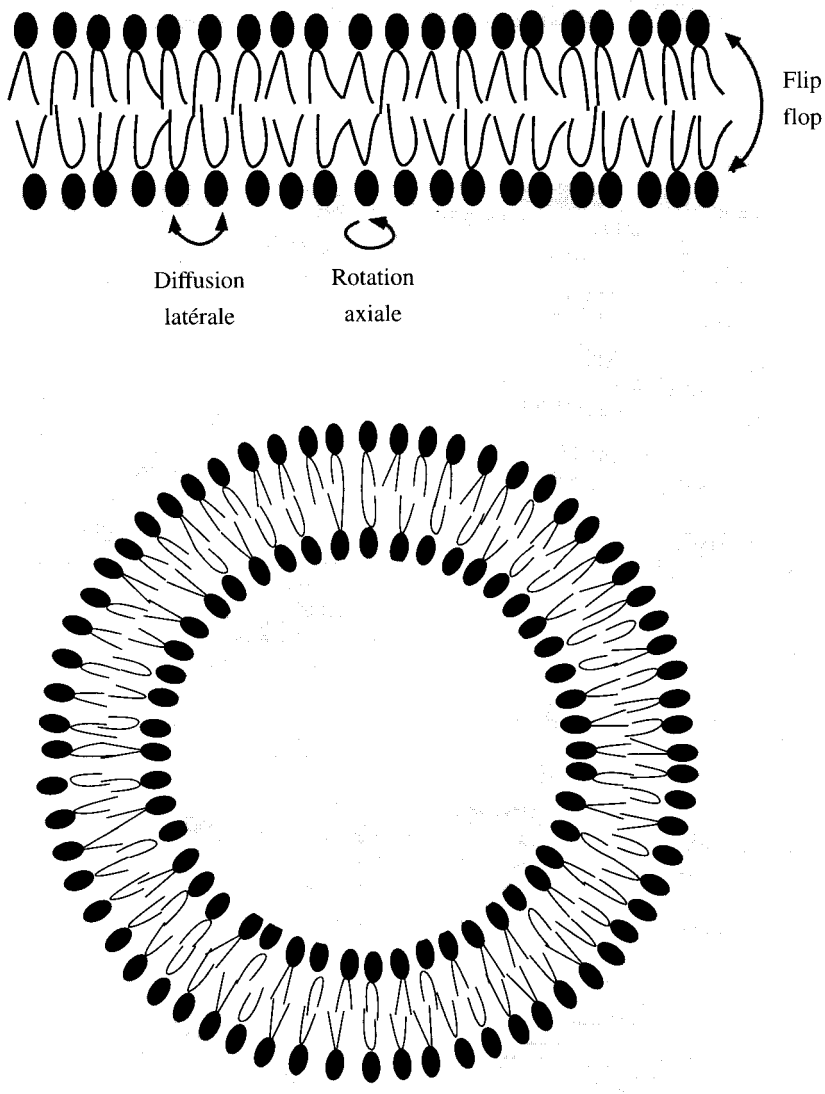


Figure 2.25 : Autoassociation des phospholipides en bicouches membranaires planes ou sphériques (vésicules).

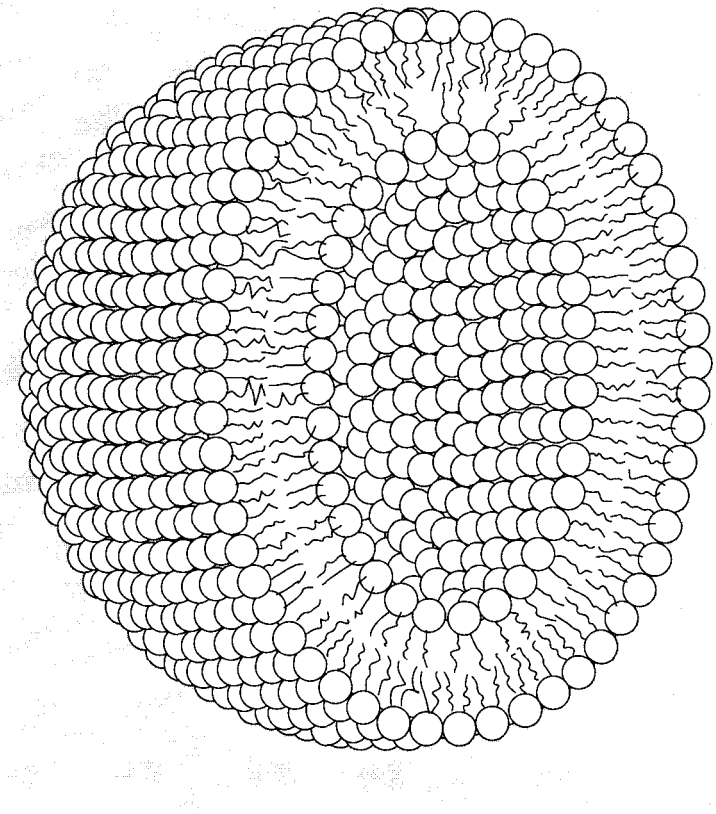


Figure 2.26 : Liposome.

A ou C. La bicouche se comporte comme un liquide pour les déplacements latéraux des molécules amphiphiles dans le plan membranaire et pour les pivotements de ces molécules autour de leur grand axe. Un troisième type de mouvement, dit flip-flop, est un basculement concerté de deux molécules en regard l'une de l'autre dans la bicouche, échangeant leurs positions dans les deux feuillets accolés. Ce mouvement est très rare : en moyenne les flip-flop se succèdent à plusieurs heures d'intervalles. La rotation axiale au contraire est très rapide, elle s'effectue avec une fréquence de l'ordre de 10^9 à 10^{10} Hz pour des lipides courants. La diffusion latérale est très libre également, les coefficients de diffusion mesurés étant généralement de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-9} cm^2 s^{-1}, ce qui correspond à une fréquence d'échange des positions de 10^6 fois par seconde en moyenne. C'est cette fluidité latérale qui permet aux protéines incorporées dans les membranes cellulaires de diffuser comme des particules dans un fluide bidi-

mensionnel, éventuellement de s'assembler, de changer de conformation, ou de migrer vers le milieu extracellulaire ou vers le cytoplasme (figure 2.27).

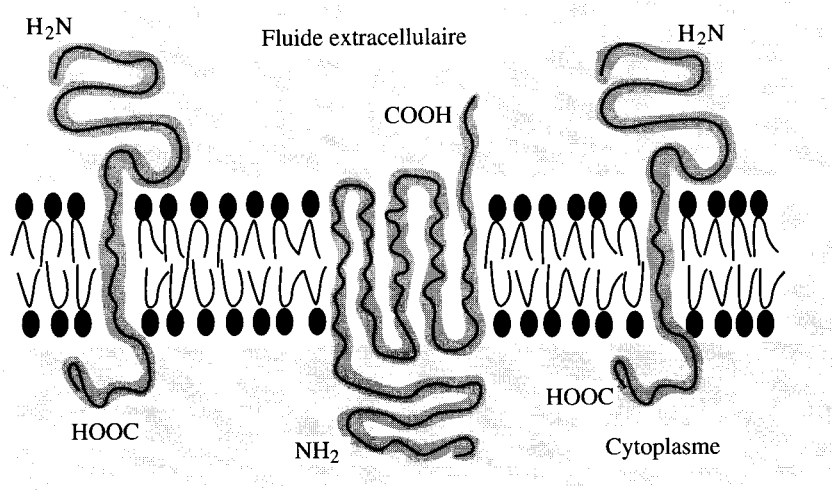


Figure 2.27 : Deux protéines transmembranaires des globules rouges du sang. La protéine centrale dont les replis traversent plusieurs fois la membrane constitue un canal ionique.

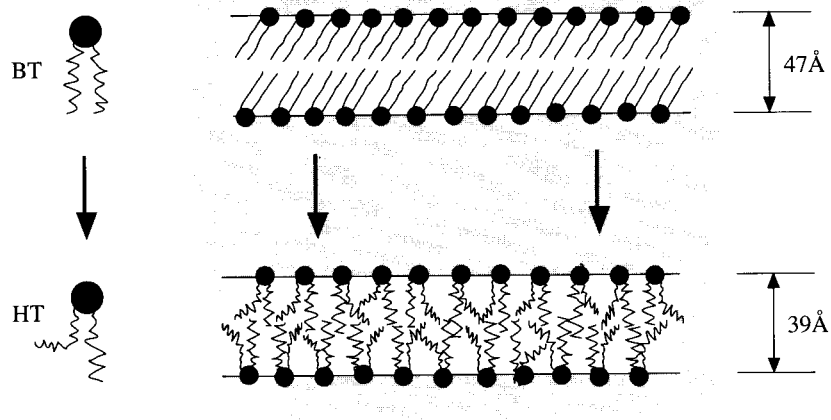


Figure 2.28 : Transition d'une bicouche phospholipidique d'une phase figée vers une phase fluide. A gauche, conformation des molécules amphiphiles aux températures basses (BT) et hautes (HT) correspondantes.

On peut vérifier que la fluidité est elle-même une conséquence de la conformation des molécules amphiphiles en provoquant des changements de conformation moléculaire dont l'effet est une transition de phase depuis un état figé (gel) vers un état fluide de la bicouche, ou inversement. La modification structurale à l'origine d'une telle transition peut être un simple changement d'inclinaison d'une chaîne hydrophobe coudée, induite par une variation de la température ou de la composition ionique du milieu. Ce processus est illustré sur la figure 2.28, où la transition est induite par le repliement de l'une des chaînes hydrocarbonées attachée à la tête phospholipidique. Entre les deux structures représentées on observe souvent une prétransition par une structure intermédiaire où la membrane se ride, prenant un aspect en peau d'orange, avant de retrouver l'aspect lisse de la membrane fluide, amincie par le raccourcissement des chaînes lipidiques.

La fluidité des membranes joue un rôle essentiel dans leurs interactions mutuelles. Ainsi les liposomes ont une grande importance pratique en tant que transporteurs de constituants pouvant être incorporés dans le cytoplasme par diverses interactions avec les membranes cellulaires : adsorption, fusion ou phagocytose.

L'*adsorption* d'un liposome sur une membrane maintient le contact entre les deux surfaces assez étroitement pour permettre un transfert intermembranaire de leurs constituants lipidiques ou une diffusion lente des molécules contenues dans le milieu aqueux du liposome à travers les membranes, rendues perméables par la présence de défauts au lieu de contact.

La *fusion* se fait par incorporation de la bicouche lipidique d'un liposome dans celle d'une membrane, comme représenté sur la figure 2.29, où l'on voit comment des protéines fixées sur le liposome se retrouvent au stade final incorporées à la membrane cellulaire. Le contenu du compartiment aqueux du liposome est directement transféré dans le cytoplasme où il se dilue.

La *phagocytose* est un processus un peu plus complexe au cours duquel la membrane cellulaire se creuse autour du liposome, puis l'engloutit progressivement et se referme avant de le digérer à l'aide d'enzymes appropriées, hydrolysant les phospholipides de sa membrane. C'est le mécanisme le plus fréquent *in vivo*. A la différence de la fusion, les lipides du liposome sont complètement intériorisés, au lieu d'être insérés dans la membrane.

Le grand intérêt pratique de telles interactions entre des liposomes et les membranes cellulaires est que l'on peut choisir non seulement les molécules transportées mais leur mode de transfert par contact, fusion ou ingestion et souvent même leur site de transfert dans l'organisme, simplement en jouant sur la composition de la bicouche liposomique.

Par exemple, en chimiothérapie des agents anticancéreux peuvent être transportés jusqu'à la tumeur cible. En thérapie génique on peut acheminer les gènes à l'intérieur des cellules et jusqu'au noyau en vue de leur expression. En immunothérapie des anticorps peuvent être transportés à la surface d'un liposome jusqu'aux antigènes correspondants, en plus d'un adjuvant inclus dans le liposome même. La sélection des sites de transfert est faite en préparant des liposo-

mes sensibles à la température de la cible, ou à son pH, ou à une propriété spécifique telle que la nature des protéines membranaires.

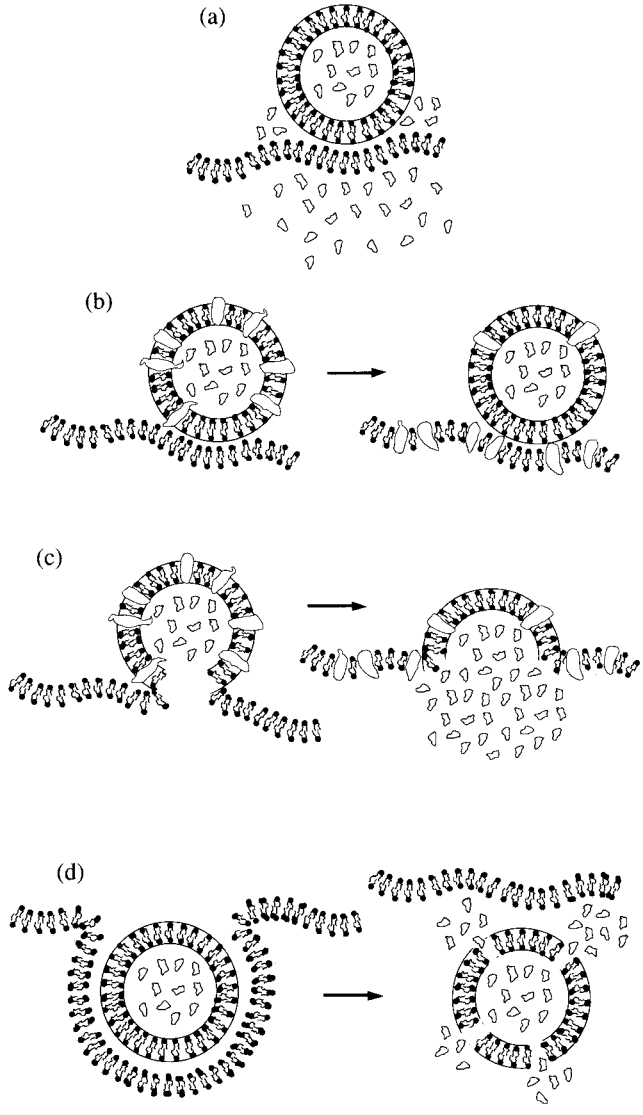


Figure 2.29 : Trois mécanismes d'échange. (a) Adhésion d'un liposome et diffusion transmembranaire des constituants internes. (b) Adhésion d'un liposome et partage des constituants membranaires. (c) Fusion membranaire suivie du mélange des constituants internes. (d) Inclusion d'un liposome entier par phagocytose suivie de dissolution.

Pour obtenir des liposomes relâchant leur contenu à une température déterminée, on utilise la sensibilité des bicouches aux variations de température à l'approche de leur transition de phase (figure 2.30). On augmente encore cette sensibilité par l'incorporation de certaines protéines membranaires qui déstabilisent la bicouche à la température de transition et provoquent des microfractures laissant passer le fluide interne vers l'extérieur. La bicouche est ajustée de manière à rester stable à 37 °C mais à se fracturer lorsqu'elle parvient dans une zone où la température locale s'élève à 40 °C, à proximité d'une tumeur ou d'une partie de l'organisme chauffée de l'extérieur.

La sensibilité au pH est utilisée en vue de l'ingestion des liposomes dans une cellule, par exemple dans le cas de liposomes porteurs de matériel génétique modifié, l'enveloppe du liposome étant ensuite détruite à l'intérieur du cytoplasme dont le pH est plus bas (environ 5). Pour obtenir un liposome stable à pH neutre et se désagrégeant à pH plus faible, on forme une bicouche en mélangeant un lipide ayant un facteur de forme supérieure à 2, tel que la phosphatidyl ethanolamine insaturée, avec des composés dont la tête est chargée en milieu neutre, augmentant ainsi la surface effective des têtes par répulsion électrostatique et permettant la formation d'une membrane stable. En revanche, les composés chargés (certains acides gras ou des dérivés du cholestérol) perdent leur charge dans un milieu enrichi en protons tel que le milieu intracellulaire, ce qui déstabilise l'assemblage formant l'enveloppe du liposome, libérant alors son contenu.

Une stratégie similaire permet de préparer des liposomes se désagrégeant sélectivement à l'approche de cibles spécifiques. La membrane est à nouveau formée avec des phospholipides insaturés d'un facteur de forme voisin de 2, stabilisés en bicouche grâce à l'inclusion de protéines choisies pour être les anticorps d'un antigène spécifique désigné comme cible. Les liposomes restent stables tant que les anticorps ne rencontrent pas leur cible. Par contre, mis en présence de celle-ci les anticorps portés par l'enveloppe se regroupent, profitant de la fluidité de la membrane, et se fixent sur le site qui leur correspond, déstabilisant la bicouche et libérant le contenu du liposome.

Tous ces scénarios utilisent la géométrie moléculaire pour rendre stables ou instables les bicouches, soit en modifiant la géométrie des constituants par un changement de température ou de pH, soit en modifiant localement l'équilibre entre des molécules de formes complémentaires. Dans le dernier exemple, c'est une complémentarité stérique plus forte, celle entre antigènes et anticorps, qui l'emporte sur celle de l'assemblage membranaire.

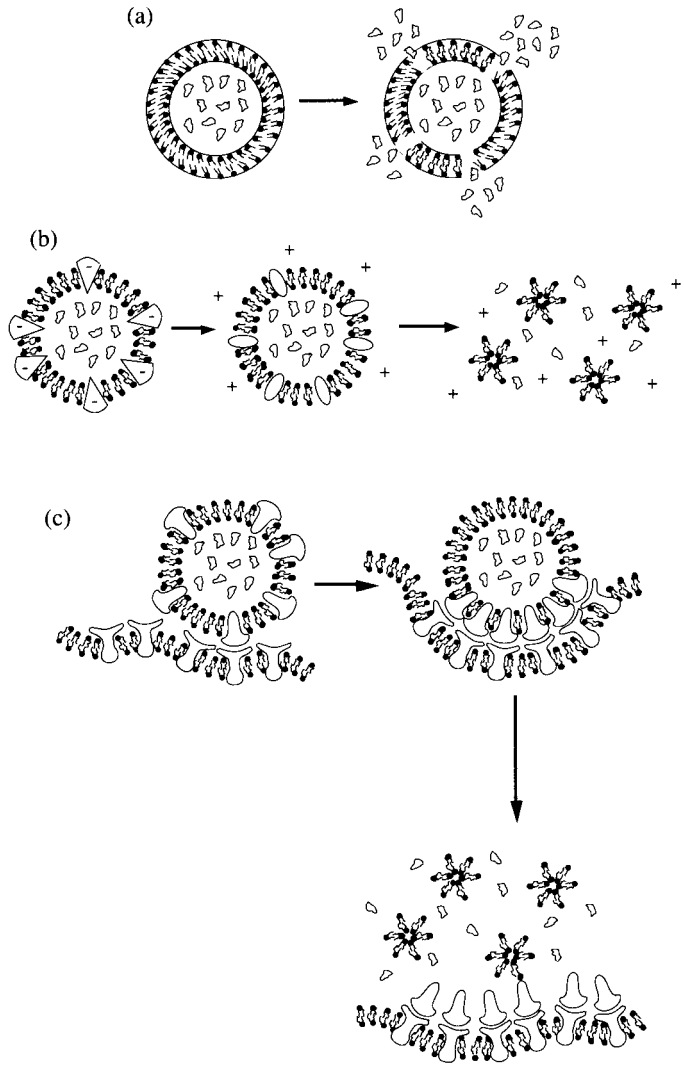


Figure 2.30 : Ciblage du transfert entre un liposome et une cellule. (a) Sensibilité à la température : transition de phase dans l'enveloppe suivie d'une rupture. (b) Sensibilité au PH : modification et micellisation inverse de l'enveloppe. (c) Sensibilité à la composition : diffusion des protéines membranaires suivie de rupture et micellisation.

2.7. BILIOGRAPHIE

Facteurs stériques. Structures compactes

HALL G.G., *Molecular Solid State Physics,* Springer-Verlag, 1991

WEST A.R., *Solid State Chemistry and its Applications,* John Wiley & Sons, 1990

PAULING L., *Nature of the Chemical Bond,* Cornell University Press, 1967

BONDI A., *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses,* John Wiley & Sons, 1968

KITAIGORODSKY A.I., *Molecular Crystals and Molecules,* Academic Press, 1973

BLAKEMORE J.S., *Solid State Physics,* Cambridge University Press, 1989

WRIGHT J.D., *Molecular Crystals,* Cambridge University Press, 1987

Orientations moléculaires. Mésophases. Systèmes microorganisés

DE GENNES P.G., *The Physics of Liquid Crystals,* Oxford University Press, 1974

GRAY G.W. et WINSOR P.A., *Liquid Crystals and Plastic Crystals,* John Wiley & Sons, 1974

ZALLEN R., *The Physics of Amorphous Solids,* John Wiley & Sons, 1983

SAFRAN S.A. et CLARK N.A., *Physics of Complex and Supermolecular Fluids,* John Wiley & Sons, 1987

CROXTON C.A., *Fluid Interfacial Phenomena,* John Wiley & Sons, 1986

EVERETT D.H., *Basic Principles of Colloid Science,* Royal Society of Chemistry, 1992

HUNTER R.J., *Foundations of Colloid Science,* Oxford University Press, 1987

NEW R.A.C., *Liposomes : a Practical Approach,* Oxford University Press, 1990

SMALL D.M., *The Physical Chemistry of Lipids,* Plenum Press, 1988

ADAMSON A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, 1990

JOURNAL DE PHYSIQUE, *Congrès international sur les cristaux liquides,* Société Française de Physique, 1978

CHAPITRE 3

Forces coulombiennes. Solvatation ionique

3.1. EXPRESSIONS DES INTERACTIONS

En dernier ressort toutes les forces agissant dans la matière condensée sont des compositions d'interactions électrostatiques entre charges ou fractions de charges plus ou moins localisées. Aussi nous convenons un peu arbitrairement de désigner ici *forces coulombiennes* celles spécifiquement exercées par un ion sur d'autres *ions* ou sur des molécules dont la répartition de charges asymétrique forme des *dipôles* ou des multipôles d'ordre supérieur. Ces forces sont alternativement attractives ou répulsives selon que les charges en interaction sont de signe opposé ou du même signe. Lorsqu'elles s'exercent entre deux ions les interactions coulombiennes constituent *les plus fortes des liaisons physiques,* plus fortes même que la plupart des liaisons chimiques. Elles contribuent ainsi de manière dominante à la cohésion des *cristaux ioniques* dont la structure alterne les ions des deux signes de manière à maximiser les interactions attractives. En phase liquide elles commandent les processus de *solvatation* dans les solutions d'électrolytes et de polyélectrolytes. Dans les milieux physiologiques elles organisent des couches d'*hydratation* à la surface des biomolécules, intervenant dans leurs propriétés fonctionnelles.

3.1.1. Interactions entre ions

Dans un milieu de permittivité relative ε l'énergie libre d'une interaction coulombienne entre deux charges Q_1 et Q_2 distantes de r est donnée par la loi de Coulomb :

$$U(r) = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r} \tag{3.1}$$

où $z_1 e$ et $z_2 e$ sont les charges de deux ions de valences ioniques z_1 et z_2 . L'expression correspondante de la force est :

$$F(r) = -\frac{dU(r)}{dr} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^2}$$

Le champ électrique E_1 dû à l'ion 1 est :

$$E_1(r) = \frac{z_1 e}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^2}.$$

Par exemple on peut calculer l'énergie d'interaction entre deux ions isolés Li^+ et F^- mis en contact. La somme des rayons ioniques étant $r \sim 0.21$ nm, avec $e = 1.602.10^{-19}$ et $\varepsilon_0 = 8.854.10^{-12}$, on obtient $U(r) = -10.9.10^{-19}$ J. En termes d'énergie thermique $kT = 1.38.10^{-23} \times 300 = 4.1.10^{-21}$ J à 300 K, cette énergie est de l'ordre de 270 kT (650 kJ/mol), par paire d'ions dans le vide. En inversant la formule (3.1) on voit que ce n'est que pour des séparations supérieures à 56 nm que l'énergie coulombienne deviendrait inférieure à kT pour deux ions monovalents dans le vide.

Cette *longue portée* est une caractéristique très importante des forces coulombiennes. Cependant, dans un milieu dense, les ions ont toujours des ions de signe opposé dans leur voisinage, de sorte que le champ se trouve écranté et décroît plus rapidement que celui d'un ion isolé.

Dans le cas où les ions sont disposés aux sites d'un réseau cristallin, comme Na^+ et Cl^- dans le chlorure de sodium solide, l'énergie de liaison ionique ne peut plus s'évaluer comme pour une paire d'ions isolés. La longue portée des forces ioniques oblige à faire la somme des interactions entre tous les ions du cristal et pas seulement les plus proches. L'énergie d'interaction totale entre les ions est par définition l'*énergie de réseau* du cristal ionique. Elle est équivalente à l'énergie de sublimation nécessaire pour passer du cristal à un gaz dilué d'ions, soit $U = \Delta H$ pour la transformation :

$$(NaCl)_{solide} \rightarrow (Na+)_{gaz} + (Cl-)_{gaz}$$

Sa valeur dépend de la structure cristalline adoptée par les ions par le biais des deux forces dominantes en présence : les forces répulsives et les forces coulombiennes, toutes deux dépendantes des distances internucléaires anion-cation.

Le calcul de l'énergie de réseau est simple et par comparaison avec les valeurs expérimentales de l'enthalpie de sublimation il permet de juger de l'exactitude du potentiel répulsif, ou de prévoir la valeur des points de fusion dont les températures sont corrélées à l'*énergie de cohésion* (l'énergie de réseau par mole). Le calcul demande de connaître les charges des ions, les paramètres du réseau cristallin et une expression du potentiel répulsif. La permittivité relative du milieu n'intervient pas car on calcule l'énergie potentielle totale en supposant que chaque ion est

transporté dans le vide depuis une séparation $r = \infty$ où $U(r) = 0$ jusqu'à son site dans le réseau : l'état de référence est ici le gaz ionique dilué pour lequel $\varepsilon = 1$.

La figure 2.6 montre la disposition relative des ions dans un cristal dont le réseau est cubique à faces centrées.

Entre chaque paire d'ions du cristal existe un potentiel d'interaction coulombien. On calcule d'abord l'énergie totale de nature purement électrostatique selon l'expression (3.1), puis on y ajoute la contribution des interactions répulsives. Considérons un ion particulier au centre d'une maille cristalline, par exemple Na^+, et sommons les interactions avec les ions environnants. Les plus proches voisins sont six ions Cl^- situés aux centres des faces du cube à une distance $r = a$, si $2a$ est la longueur du côté du cube élémentaire.

L'énergie correspondante est attractive et vaut :

$$u = -6\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Les voisins suivants sont douze ions Na^+ situés au milieu des côtés du cube, c'est-à-dire à une distance $r\sqrt{2}$ de l'ion central. L'énergie correspondante est répulsive :

$$u = +12\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r\sqrt{2}}$$

Ensuite viennent huit ions Cl^- situés aux coins du cube à la distance $r\sqrt{3}$, donnant un terme attractif :

$$u = -8\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\sqrt{3}}$$

et ainsi de suite pour toutes les couches d'ions successives. La somme de tous les termes constitue une série infinie :

$$u_{el} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \ldots\right) = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}C$$

La somme doit être répétée pour chaque ion du cristal, soit $2N$ ions en tout pour une mole de NaCl, et comme chaque interaction de paire aura été comptée deux fois la valeur finale devra être divisée par 2 ; l'énergie d'interaction molaire est donc :

$$U_{el} = Nu_{el} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}NC$$

La somme des coefficients numériques est une constante C caractéristique du réseau dénommée *constante de Madelung*. Elle prend différentes valeurs selon les structures cristallines : pour NaCl elle vaut 1.748 et pour des ions monovalents elle varie entre 1.638 (ZnS) et 1.763 (CsCl) ; elle s'élève jusqu'à 5.039 pour des paires d'ions monovalents-divalents comme CaF_2, et davantage pour des ions polyvalents comme SiO_2 ou TiO_2.

La contribution répulsive se calcule simplement à l'aide d'expressions du type (2.1) ou (2.2). En prenant :

$$u_{rep} = \frac{\lambda}{r^n}, \qquad U_{rep} = N u_{rep}$$

l'énergie molaire totale est :

$$U = U_{el} + U_{rep} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} NC + N\frac{\lambda}{r^n}$$

L'équilibre entre les forces attractives et répulsives suppose que :

$$\frac{dU}{dr} = NC\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2} - N\frac{n\lambda}{r^{n+1}} = 0 \text{ pour } r = a$$

soit $\lambda = C\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{r^{n-1}}{n}$, d'où pour l'énergie totale :

$$U = -NC\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

Lorsque le potentiel répulsif est représenté par une fonction exponentielle

$$u_{rep} = A\exp\left(-\frac{r}{\sigma}\right)$$

le même calcul conduit à une énergie totale :

$$U = -NC\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(1 - \frac{\sigma}{r}\right)$$

Pour les valeurs usuelles de n entre 8 et 12, la partie répulsive se limite à environ 10 à 15 % de l'énergie de cohésion totale. Ainsi dans le cas de NaCl le terme coulombien est de - 860 kJ/mol et le terme répulsif de + 100 kJ/mol. L'énergie totale est de - 765 kJ/mol, un peu différente de la somme des deux termes dominants à cause de l'énergie attractive de van der Waals (- 12 kJ/mol) et d'un terme positif d'origine quantique, l'énergie de point zéro du cristal (+ 7 kJ/mol). Dans le cas de MgO le terme coulombien est de - 4630 kJ/mol et le terme répulsif de + 700 kJ /mol,

le terme de van der Waals vaut - 6 kJ/mol et l'énergie de point zéro + 18 kJ/mol, soit au total - 3918 kJ/mol. La figure 3.1 illustre les deux contributions principales à l'énergie de réseau en fonction de la distance interatomique.

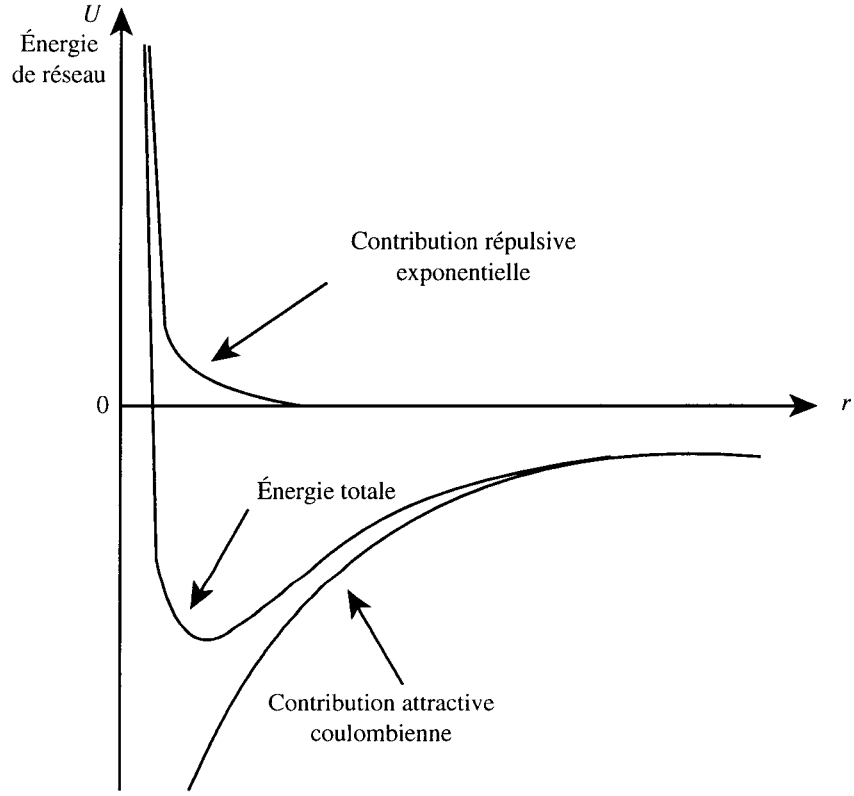


Figure 3.1 : Contributions répulsive et coulombienne à l'énergie du réseau.

D'une manière générale, on voit que l'énergie de cohésion des cristaux ioniques est due principalement à l'interaction coulombienne, laquelle est d'autant plus importante que la charge des ions augmente. La charge intervenant au carré dans l'énergie coulombienne, les ions divalents ont des énergies de cohésion proches de quatre fois celles des ions monovalents, pour une même structure cristalline et des distances internucléaires comparables. Cette grande énergie de cohésion se manifeste par un point de fusion à très haute température. Les oxydes alcalins, par exemple, sont des matériaux réfractaires : pour MgO l'énergie de réseau est de 3918 kJ/mol et la température de fusion 2800 °C, pour CaO respectivement 3566 kJ/mol et 2572 °C, pour BaO, 3202 kJ/mol et 1923 °C. Tous ces oxydes ont par ailleurs la même structure cristalline que NaCl et d'autres cristaux

ioniques monovalents tels que les fluorures LiF (1024 kJ/mol), NaF (911 kJ/mol), KF (815 kJ/mol), dont les points de fusion sont entre 800 et 1000 °C. Le tableau 3.1 regroupe une série de composés ioniques ayant la même structure que NaCl, ainsi que les valeurs du côté $l = 2\ a$ de leurs mailles cubiques faces centrées.

Tableau 3.1 : Quelques composés ayant la structure cristalline de NaCl. (D'après A.R. West, *Solid State Chemistry and its Applications.*)

	l(Å)		l(Å)		l(Å)		l(Å)
MgO	4.213	MgS	5.200	LiF	4.027	KF	5.347
CaO	4.810	CaS	5.695	LiCl	5.139	KCl	6.293
SrO	5.160	SrS	6.020	LiBr	5.501	KBr	6.596
BaO	5.539	BaS	6.386	LiI	6.00	KI	7.065
TiO	4.177	MgSe	5.462	LiH	4.083	RbF	5.652
MnO	4.445	CaSe	5.924	NaF	4.64	RbCl	6.581
Fe O	4.307	SrSe	6.246	NaCl	5.640	RbBr	6.889
Co O	4.260	BaSe	6.600	NaBr	5.977	RbI	7.342
NiO	4.177	CaTe	6.356	NaI	6.473	AgF	4.92
CdO	4.695	SrTe	6.660	NaH	4.890	AgCl	5.549
SnAs	5.725	BaTe	7.00	ScN	4.44	AgBr	5.774
TiC	4.328	LaN	5.30	TiN	4.240	CsF	6.014

3.1.2. Interactions entre ions et dipôles fixes

La majorité des molécules possèdent des *moments dipolaires* dus aux déplacements dissymétriques des électrons le long des liaisons covalentes.

Le moment dipolaire d'une molécule est orienté vers les charges positives et défini par le produit $\mu = q.l$, où l est la distance séparant les charges $+q$ et $-q$. Par exemple, deux charges $\pm e$ séparées de 0.1 nm développent un moment $\mu = 1.602.10^{-19}$ x $10^{-10} = 1.6.10^{-29}$ cm = 4.8 D, en unités Debye (1D = $3.336.10^{-30}$ cm). Les petites molécules polaires ont des moments de l'ordre de 1D. Le tableau 3.2 donne quelques valeurs de moments dipolaires représentatives.

Tableau 3.2 (a) (page suivante) : Valeurs des moments dipolaires mesurés en phase gazeuse et des permittivités en phase liquide à basse fréquence (ε_s) et à très haute fréquence (ε_∞). Les températures de mesures différentes de la température ordinaire (20 °C) sont indiquées entre parenthèses. Les valeurs de ε_∞ sont à des fréquences de 10^{13} Hz, supérieures aux fréquences des rotations et des librations moléculaires.

Liquides non associés		μ (Debye)	ε_s	$\varepsilon_\infty(10^{13}$ Hz)
Hélium	He	0	1.054 (2.9)	1.055
Oxygène	O_2	0	1.507 (80)	1.490
Azote	N_2	0	1.454 (70)	1.452
Acide chlorhydrique	HCl	1.07	12 (160)	
Acide bromhydrique	HBr	0.83	7 (188)	1.84
Acide iodhydrique	HI	0.45	3.4 (223)	2.25
Acide sulfhydrique	H_2S	0.97	9.3 (187)	1.98
Dioxyde de carbone	CO_2	0	1.6	1.42
Méthane	CH_4	0	1.7 (100)	
Fluorométhane	CH_3F	1.85	51 (131)	1.88
Chlorométhane	CH_3Cl	1.89	20.5 (177)	2.16
Bromométhane	CH_3Br	1.81	9.5 (273)	2.17
Iodométhane	CH_3I	1.62	7.1	2.46
Nitrométhane	CH_3NO_2	3.46	36	2.0
Acétonitrile	CH_3CN	3.92	35	1.9
Chloroforme	$CHCl_3$	1.01	4.8	2.2
Bromoforme	$CHBr_3$	0.99	4.4	2.7
Acétone	$(CH_3)_2CO$	2.88	20.7	1.95
Tétrachlorure de carbone	CCl_4	0	2.24	2.15
Hexane	C_6H_{14}	0	1.89	1.89
Cyclohexane	C_6H_{12}	0	2.02	2.03
Benzène	C_6H_6	0	2.3	2.25
Aniline	$C_6H_5NH_2$	1.56	6.9	2.64
Fluorobenzène	C_6H_5F	1.60	5.54	2.26
Chlorobenzène	C_6H_5Cl	1.69	5.64	2.43
Bromobenzène	C_6H_5Br	1.70	5.40	2.55
Iodobenzène	C_6H_5I	1.70	4.48	2.73
Nitrobenzène	$C_6H_5NO_2$	4.22	34.9	2.52
Benzonitrile	C_6H_5CN	4.18	26	2.44

Tableau 3.2 (b)

Liquides associés		μ (Debye)	ε_s	$\varepsilon_\infty(10^{13}$ Hz)
Eau	H_2O	1.855	78.5	4.20
Ammoniac	NH_3	1.47	16.9	1.84
Acide fluorhydrique	HF	1.82	84	
Acide cyanhydrique	HCN	2.98	115	1.67
Acide formique	HCO_2H	1.41	58.5	1.97
Acide acétique	CH_3CO_2H	1.75	6.2	1.97
Méthanol	CH_3OH	1.70	33.6	1.85
Ethanol	C_2H_5OH	1.69	24.3	1.94
Propanol	C_3H_7OH	1.68	21.1	2.01
Butanol	C_4H_9OH	1.66	17.8	2.05
Ethylène glycol	$C_2H_4(OH)_2$	2.28	40.7	2.15
Formamide	$HCONH_2$	3.71	111.5	2.20
Méthyl-formamide	$HCONHCH_3$	3.83	182.4	2.15
Diméthyl-sulfoxyde	$(CH_3)_2SO$	3.96	46.5	2.29

Calculons l'énergie d'interaction entre une charge Q située à la distance r du centre d'une molécule polaire de moment μ formant un angle θ avec la droite joignant les centres de l'ion et de la molécule (figure 3.2).

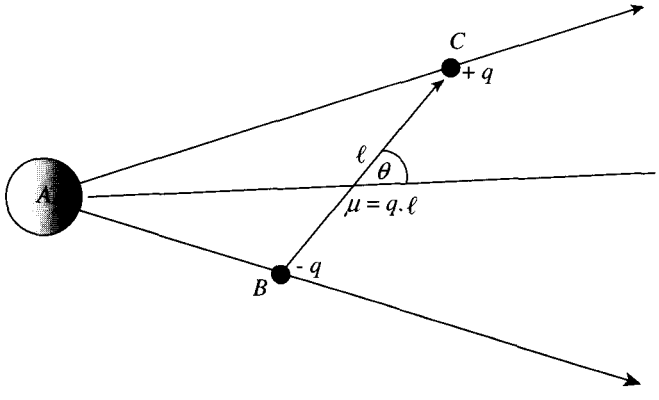


Figure 3.2 : Interaction ion-dipôle.

Soit l la longueur du dipôle, $\pm q$ les charges à chaque extrémité, l'énergie d'interaction totale sera la somme des énergies de Coulomb de Q et - q en B et de Q et + q en C :

$$U(r) = -\frac{Qq}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\left[\frac{1}{AB} - \frac{1}{AC}\right]$$

avec $$AB = \left[\left(r - \frac{1}{2}l\cos\theta\right)^2 + \left(\frac{1}{2}l\sin\theta\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}$$

et $$AC = \left[\left(r + \frac{1}{2}l\cos\theta\right)^2 + \left(\frac{1}{2}l\sin\theta\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}$$

Lorsque la distance r est grande par rapport à l :

$$AB \approx r - \frac{1}{2}l\cos\theta$$

$$AC \approx r + \frac{1}{2}l\cos\theta$$

et l'énergie d'interaction s'écrit :

$$U(r, \theta) = -\frac{Qq}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\left[\frac{1}{r - \frac{1}{2}l\cos\theta} - \frac{1}{r + \frac{1}{2}l\cos\theta}\right] \tag{3.2}$$

$$= -\frac{Qq}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\left[\frac{l\cos\theta}{r^2 - \frac{1}{4}l^2\cos^2\theta}\right]$$

$$\approx -\frac{Q\mu\cos\theta}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2} \tag{3.3}$$

$$= -\frac{(ze)\,\mu\cos\theta}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2}$$

En fonction du champ électrique exercé par la charge Q, $E(r) = Q/4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2$, on voit que l'énergie d'un dipôle permanent dans un champ E s'écrit :

$$U(r, \theta) = -\mu E(r)\cos\theta \tag{3.4}$$

L'expression (3.3) de l'énergie montre que si l'on examine les configurations possibles pour un dipôle à proximité d'un cation, l'énergie négative sera maximum, donc l'attraction maximum, lorque le dipôle sera dirigé vers l'extérieur

($\theta = 0°$), tandis que si le dipôle est dirigé vers le cation ($\theta = 180°$) l'énergie sera positive et la force répulsive.

Si on calcule l'énergie d'interaction maximum (pour $\theta = 0°$) pour le petit cation métallique Li^+ avec la molécule polaire H_2O, on obtient une valeur d'environ 50 *kT* à 300 K, ou 125 kJ/mol. Pour un petit cation divalent comme Mg^{2+} de rayon ionique très voisin, l'énergie d'interaction est double, soit environ 100 *kT*. Ces énergies sont suffisantes pour orienter et lier les molécules d'eau, constituant une ou plusieurs couches d'hydratation autour de l'ion. Les structures d'hydratation et plus généralement de solvatation dans les milieux polaires sont décrites plus en détail dans la suite de ce chapitre et dans celui traitant des liaisons dans l'eau.

3.1.3. Interactions entre ions et dipôles mobiles

Pour les dipôles situés dans une région de champ ionique faible, par exemple à l'extérieur des couches de solvatation ou dans un solvant possédant une forte permittivité relative, l'énergie d'interaction devient de l'ordre de *kT* ou inférieure. L'effet d'alignement par le champ ionique est alors en compétition avec le mouvement naturel de rotation moléculaire dû à l'énergie cinétique d'origine thermique. Ou bien le dipôle se lie orientationnellement à l'ion solvaté, même pour un temps qui peut être bref, ou bien il est libre et la *dynamique naturelle* continue non perturbée. Dans ce dernier cas les dipôles à proximité de l'ion sont en état de rotation libre, ou plus exactement naturelle car il y a une friction due au milieu. Ce qui est modifié c'est leur orientation d'équilibre moyenne, laquelle est pondérée par un facteur de Boltzmann dépendant de l'énergie d'interaction ion-dipôle. Nous allons donc calculer un *potentiel angulaire moyen* incorporant une pondération des orientations relatives par le facteur de Bolztmann, favorisant les orientations d'énergie la plus basse.

La valeur moyenne $U(r)$ sur les orientations pour l'énergie libre dépendant des angles $U(r,\Omega)$ se calcule par :

$$e^{-U(r)/kT} = \frac{\int e^{-U(r,\Omega)/kT} d.\Omega}{\int d.\Omega}$$

ici $d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$ et l'intégration porte sur tout l'espace angulaire, de sorte que :

$$\int d\Omega = \int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = 4\pi$$

et on écrit :

$$e^{-U(r)/kT} = \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} e^{-U(r,\,\theta,\,\varphi)/kT}\sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

On peut faire un développement en série sous l'intégrale lorsque $U(r,\theta,\varphi) < kT$, on a alors :

$$e^{-U(r)/kT} = 1 - \frac{U(r)}{kT} + \ldots =$$

$$= \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\left[1 - \frac{U(r,\,\theta,\,\varphi)}{kT} + \frac{1}{2}\left(\frac{U(r,\,\theta,\,\varphi)}{kT}\right)^2 - \ldots\right]\sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

en négligeant le terme du second ordre dans le premier membre :

$$U(r) \approx \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\left[U(r,\,\theta,\,\varphi) - \frac{U(r,\,\theta,\,\varphi)^2}{2kT} + \ldots\right]\sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

En remplaçant $U(r,\theta,\varphi)$ par son expression dans (3.3) :

$$U(r) \approx \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\left[-\frac{Q\mu\cos\theta}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2} - \left(\frac{Q\mu}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2}\right)^2\frac{\cos^2\theta}{2kT} + \ldots\right]\sin\theta\, d\theta\, d\varphi$$

La valeur moyenne sur tout l'espace de $\cos\theta$ est nulle, mais pas celle de $\cos^2\theta$:

$$\langle\cos^2\theta\rangle = \frac{1}{4\pi}\int_2^{\pi}\cos^2\theta\,\sin\theta\, d\theta\int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{1}{3}$$

D'où l'expression finale pour $U(r)$:

$$U(r) = \frac{-Q^2\mu^2}{6\,(4\pi\varepsilon_0\varepsilon)^2 kT\, r^4} \tag{3.5}$$

avec la condition

$$\frac{-Q\mu}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2} < kT \tag{3.6}$$

C'est donc une interaction *attractive* d'énergie inférieure à kT, contribuant à l'agrégation et à la cohésion dans le milieu, ne dépendant pas des orientations relatives ions-dipôles mais fortement dépendante de la *température*.

Le passage entre une interaction assez forte pour aligner les proches molécules voisines selon la relation (3.3) à une interaction où le champ ionique est trop atténué pour l'emporter sur l'énergie cinétique de rotation est donc géré par un bilan entre la valeur de kT et celle de l'interaction alignante (3.3). C'est ce qui est exprimé par la relation (3.6). Nous avions vu dans la dernière section du

chapitre 1 que la valeur de kT était un bon critère pour évaluer le seuil d'apparition de l'agrégation conduisant à une phase condensée. Ici cette valeur joue un rôle semblable de critère pour ce que l'on pourrait désigner une *condensation orientationnelle* qui est l'effet d'alignement dans le champ ionique, principal mécanisme de la solvatation. Dans un milieu de permittivité relative ε on peut déduire de (3.6) que les dipôles du milieu seront alignés dans le champ ionique à l'intérieur d'une zone limitée par les séparations ion-solvant voisines de :

$$r \approx \left(\frac{Q\mu}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon kT} \right)^{1/2} \qquad \text{(3.6 bis)}$$

Pour un ion dans l'eau à 300 K avec $\varepsilon = 80$, cela correspond approximativement à la distance Li^+ - H_2O ou Mg^{++} - H_2O. On peut ainsi prévoir qu'il y aura une seule couche d'eau fixée autour de l'un de ces ions. Pour être plus correct le calcul devrait d'ailleurs prendre une valeur modifiée de ε, l'orientation même des dipôles autour de l'ion créant une zone micro-organisée, de permittivité différente de celle de l'eau environnante. La persistance dans le temps de cette couche dépend aussi de l'intensité de l'interaction coulombienne, donc de ε. Cela nous conduit naturellement à étudier les conséquences de la valeur de ε pour les propriétés des solutions dépendant des forces coulombiennes.

3.2. INFLUENCE DE LA PERMITTIVITÉ RELATIVE

On a vu plus haut que toutes les forces agissant dans la matière condensée sont des compositions d'interactions électrostatiques. A cause de cela les expressions de ces forces font souvent intervenir la *permittivité relative* du milieu, même celles d'origine quantique comme les forces de dispersion dont il est question au chapitre 5. Selon leur origine ces forces agissent pendant des temps longs ou plus courts, et lorsque les temps deviennent très courts les forces deviennent dépendantes de la fréquence, et la permittivité intervenant dans les formules devient aussi dépendante de la fréquence. Il est donc important de bien comprendre la nature physique de cette permittivité.

La permittivité est définie dans une approximation de *continuum* où la structure microscopique n'est prise en compte que par des moyennes statistiques sur un grand nombre de molécules. C'est une *susceptibilité* dans le sens général : une fonction caractérisant la *réponse* du système à une excitation de fréquence variable. L'excitation est dans ce cas un champ électrique E appliqué au milieu étudié et la réponse est la polarisation P de ce milieu sous l'effet du champ E. La relation entre ε, P et E est obtenue par un calcul de densités de charges fictives représentant la polarisation du milieu, dont le résultat est :

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi P}{\varepsilon_0 E} \qquad (3.7)$$

La polarisation P représente en fait le moment dipolaire par unité de volume développé sous l'effet du champ et par conséquent la somme vectorielle des dipôles élémentaires induits dans le champ :

$$P = \frac{M}{V} = \sum_{i=1}^{N} \mu_i$$

avec M le moment total du système, V son volume, N le nombre de dipôles par unité de volume et μ_i les moments dipolaires élémentaires.

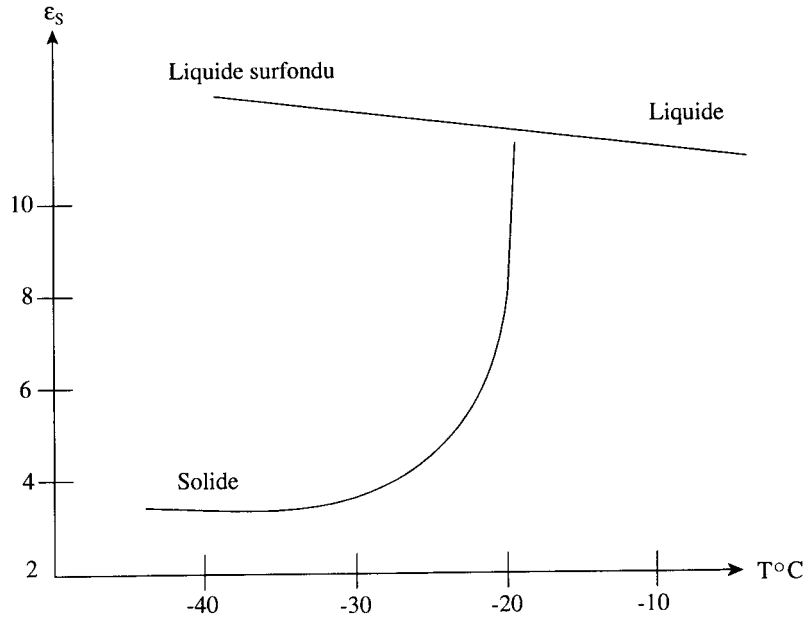
On voit que ε dépend linéairement de P et par cet intermédiaire de la composante selon E des dipôles moléculaires, c'est-à-dire à la fois de leur grandeur et de leur orientation. L'importance de la composante orientationnelle est bien illustrée par la différence entre les permittivités des phases solide et liquide d'un même composé, représentée sur la figure 3.3.

On voit là l'influence de la mobilité moléculaire permettant aux dipôles de s'aligner dans le champ en phase liquide alors que leurs orientations restent bloquées en phase solide. Dans le cas d'un cristal plastique (tel que le thiophène sur la figure 3.3 (b), la dynamique rotationnelle étant semblable dans les phases plastique et liquide, seul un faible effet de densité apparaît à la transition solide-liquide.

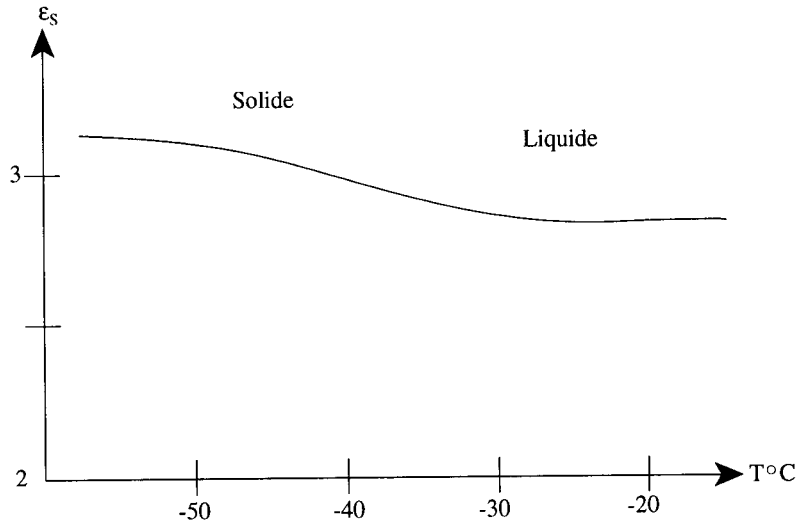
Si la fréquence du champ électrique devenait plus élevée que celle des rotations moléculaires dans le liquide, la permittivité retomberait à une valeur basse voisine de celle de la phase solide, les molécules n'ayant plus assez de temps pour s'orienter entre deux alternances du champ. C'est ce que l'on constate si l'on augmente progressivement la fréquence du champ. On note alors ε_∞ la valeur limite prise par ε aux fréquences très élevées du champ, tandis qu'on note ε_s la valeur correspondant aux fréquences du champ qui restent basses par rapport à la fréquence des rotations moléculaires. L'indice rappelle que cette valeur à basse fréquence est souvent appelée *constante diélectrique statique.* Nous reviendrons sur cette dépendance en fréquence de la permittivité et sur son lien avec la dynamique microscopique lors de l'étude des polarisabilités d'un milieu, au chapitre 4 (section 4.3).

Le tableau 3.2 montre les valeurs des permittivités ε_s et ε_∞ pour différents solvants. La théorie microscopique de la permittivité à fréquence nulle montre que ε_s dépend du *carré du moment dipolaire*, ce qui explique en partie la disparité des valeurs pour différents liquides. Un autre facteur important provient des *corrélations entre les orientations* des dipôles voisins et explique les valeurs particulièrement élevées mesurées pour les liquides associés dont les molécules ont des orientations relatives fortement corrélées. Enfin la température et la densité jouent de manière concomitante dans l'évolution de la permittivité statique ε_s à travers tout le domaine d'existence de la phase liquide, en accord avec la formule de Onsager :

$$\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_s(\varepsilon_\infty + 2)^2} = \frac{4\pi N\mu^2}{9kT}\frac{\rho}{M}g$$



(a) Quinoline



(b) Thiophène

Figure 3.3 : Variations de permittivité à la fusion pour un cristal moléculaire (a) et un cristal plastique (b).

Le rapport g entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques prédites par cette formule pour $g = 1$ est le facteur de corrélation angulaire (ou facteur de Kirkwood) qui apporte une mesure des corrélations mutuelles d'orientation entre dipôles des molécules voisines. La figure 3.4 montre la variation de $\varepsilon_s\ (r,T)$ dans les conditions orthobariques de la phase liquide, c'est-à-dire à travers tout le domaine où le liquide est en équilibre avec sa pression de vapeur, depuis le point triple jusqu'à la température critique.

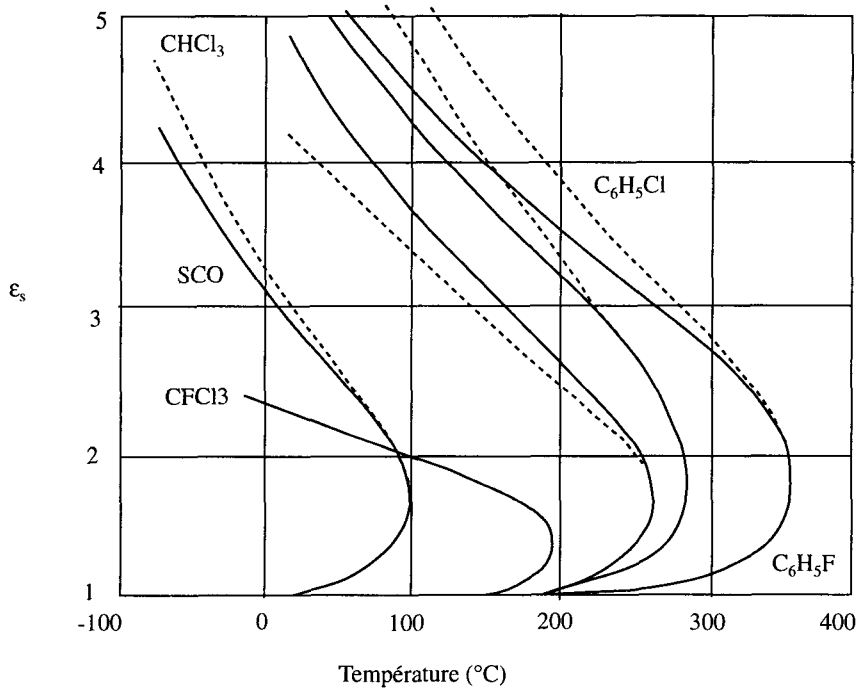


Figure 3.4 : $\varepsilon_s(\rho, T)$ en phase liquide. En traits pleins, courbes expérimentales. En tirets, formule de Onsager avec g = 1.

Pour terminer il faut faire une remarque importante sur la validité du concept de *continuum.* Les forces coulombiennes que nous étudions dans ce chapitre s'exercent entre un ion et les molécules qui l'environnent depuis l'échelle moléculaire jusqu'à plusieurs diamètres moléculaires et dans certains cas leur portée s'étend même à tout l'échantillon. En ce qui concerne les distances les plus courtes, la question se pose de savoir dans quelle mesure l'approximation du continuum, qui est correcte à l'échelle macroscopique, reste encore valable à l'échelle atomique ou moléculaire. Dans le cas d'un ion solvaté il paraît peu réaliste de penser qu'une couche discrète de six à douze molécules puisse interagir avec le

champ ionique exactement comme un milieu homogène isotrope. Il est encore difficile de répondre exactement à cette question car il existe peu de sondes expérimentales appropriées. Les indications indirectes que l'on possède sont déduites des études de solutions d'électrolytes effectuées expérimentalement ou en simulation numérique sur ordinateur en variant soit la taille, soit la charge des ions, soit la nature du solvant. L'image la plus correcte semble être celle d'un *continuum inhomogène* formé d'enveloppes concentriques, ce modèle correspondant à un champ ionique d'abord oscillant à proximité immédiate de l'ion, puis atteignant sa valeur asymptotique assez vite au-delà de deux ou trois diamètres moléculaires. La figure 3.5 illustre un modèle de champ ionique oscillant.

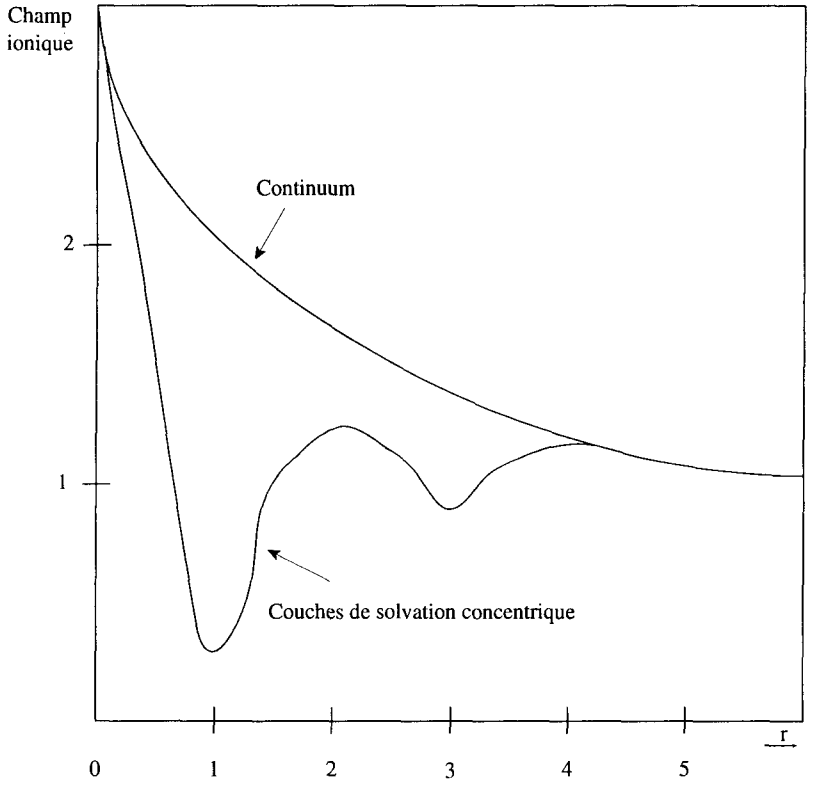


Figure 3.5 : Champ ionique inhomogène en fonction de la distance au centre de l'ion.

L'importance pratique d'une bonne compréhension microscopique de la structure et de la dynamique de solvatation est considérable. Elle est à la base même de la compréhension plus générale des mécanismes de réactivité chimique et biologique dans les milieux liquides contenant des ions ou des surfaces chargées. Nous allons donc entrer un peu plus dans le détail de ce phénomène essentiel.

3.3. SOLVATATION IONIQUE

La solvatation consiste en un effet de polarisation et d'attachement d'un milieu autour d'une espèce chargée (ion, proton, électron), ou d'une espèce fortement polaire. Le milieu de solvatation est généralement un liquide, souvent appelé solvant lorsque les espèces solvatées sont produites par dissolution. Un exemple de disposition des molécules polaires en phase liquide est montré sur la figure 3.6.

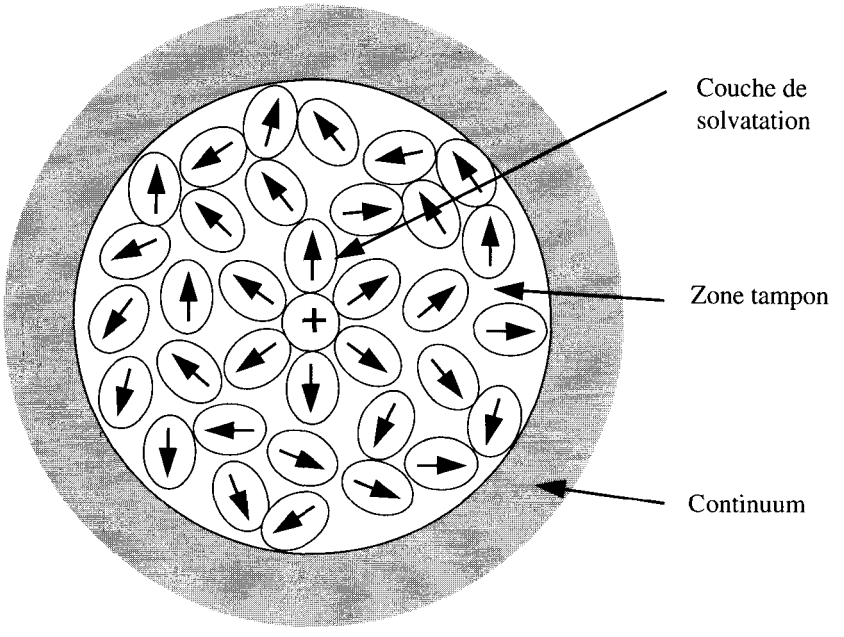


Figure 3.6 : Solvatation ionique dans un liquide polaire.

Les circonstances de solvatation varient selon la nature du milieu, celle des espèces solvatées et leur mode de production dans le milieu.

Par exemple une approche intéressante consiste à étudier la formation des espèces solvatées en augmentant progressivement le nombre de molécules autour d'un ion à partir de la phase gazeuse par constitution de *microagrégats* dont on peut contrôler la taille. Ils sont obtenus en laboratoire par des techniques d'évaporation ou de détente gazeuse, comprennent un nombre d'atomes variant entre 2 et plusieurs centaines, parfois davantage, et peuvent inclure des espèces excitées ou des espèces chargées. Ainsi on a pu mesurer les enthalpies de solvatation par étapes, en augmentant une par une les molécules d'eau attachées aux ions. A chaque

étape l'enthalpie incrémentaire décroît, assez rapidement pour les cations et plus progressivement pour les anions, de sorte qu'après attachement de six molécules d'eau on constate que les cations Li^+ ont déjà pratiquement atteint l'enthalpie de solvatation totale correspondant à l'eau liquide. Par contre pour Cl^- l'enthalpie n'est que la moitié de sa valeur finale après fixation des quatre premières molécules d'eau. Ces résultats sont visibles sur le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : *Incréments et sommes partielles de l'enthalpie d'hydratation ionique en phase gazeuse (1 kT = 2.478 kJ/mole à 298 K).*

	ΔH (kT/molécule)						
Ion	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6	Total (liquide)
Li^+	57	44	35	28	23	21	208
	57	101	136	164	187	208	
Na^+	40	33	27	23	21	18	163
	40	73	100	123	144	162	
F^-	39	28	23	23	22		203
	39	67	90	113	135		
Cl^-	22	21	20	19			149
	22	43	63	82			

3.3.1. Solutions d'électrolytes. Stabilité

Les cristaux ioniques ont une énergie de réseau élevée, et cependant ils se dissocient partiellement en leurs constituants ioniques en présence d'eau ou d'autres solvants polaires. Les ions de signe opposé de la solution s'éloignent mutuellement au lieu de se recombiner sous l'effet des forces attractives pour former des molécules neutres ou pour recristalliser. Un exemple naturel en est la concentration assez élevée du sel dans les océans, comme on peut le voir sur le tableau 3.4.

La stabilité de l'état ionique dissocié, attestée ici par le caractère durable de l'eau salée, est dans ce cas une conséquence des propriétés de l'eau, particulièrement favorables aux interactions ions-dipôles. En termes de propriétés macroscopiques c'est la valeur élevée de la permittivité, soit 80 à la température de 20 °C, qui réduit les forces attractives entre charges immergées dans l'eau, au point que l'énergie thermique est suffisamment proche de l'énergie de recombinaison pour permettre aux ions de diffuser librement dans leur bain. Au niveau microscopique, la valeur élevée de ε provient notamment du fort moment dipolaire volumique des

molécules H_2O, une conjonction entre la petite taille de ces molécules et leur forte polarité, dont l'effet est d'attacher fermement les molécules d'eau aux particules chargées, selon les interactions charge-dipôle exprimées par la relation (3.3).

Tableau 3.4 : Principaux constituants de l'eau de mer.

Constituant	Molalité
Na^+	0.4756
Mg^{++}	0.0542
Ca^{++}	0.0103
K^+	0.01007
Cl^-	0.5544
SO_4^{2-}	0.0286
HCO_3^-	0.0024
Br^-	0.00084
Total	1.1364
Densité	1.0243

Une simple comparaison entre l'énergie cinétique moyenne de translation, 3/2 kT, et l'énergie d'interaction d'une paire cation hydraté-anion, montre bien comment le milieu confère aux ions leur autonomie. Soit un ion Na^+ hydraté de rayon 0.24 nm au contact avec un anion Cl^- de rayon ionique 0.18 nm, la séparation étant de 0.42 nm. Calculons l'énergie ΔU de formation de cette paire à partir de l'infini, dans le milieu de permittivité 80, en appliquant la relation (3.1) :

$$\Delta U = \frac{(1.602.10^{-19})^2}{4\pi(8.854.10^{-12}) \times 80 \times 0.42.10^{-9}} = 6.92.10^{-21}\ J$$

Par ailleurs,

$$\frac{3}{2}kT = (1.38.10^{-23}) \times 293 \times 1.5 = 6.06.10^{21}\ J$$

Les deux valeurs sont donc très proches, montrant bien que les fluctuations d'énergie thermique sont suffisantes pour séparer les deux ions. Ce calcul explique que les espèces ioniques se solvatent dès leur mise en contact avec un liquide approprié.

Les microstructures formées par les ions solvatés peuvent être étudiées par spectroscopie infrarouge et Raman en mesurant les fréquences de vibration intra-

moléculaires et intermoléculaires, autrement dit les forces d'oscillateurs entre atomes de la même molécule ou de molécules voisines. L'attachement des ions aux molécules du solvant modifie les forces d'oscillateurs *intramoléculaires* du solvant lui-même, produisant un glissement de fréquence dans les bandes de vibrations correspondantes. Simultanément de nouvelles vibrations *intermoléculaires* sont créées entre les ions et les molécules solvatées, donnant naissance à de nouvelles bandes d'absorption dont la densité spectrale est dans l'infrarouge lointain. La figure 3.7 illustre ces bandes dans le cas des solutions de LiCl.

Enthalpies

La faible différence d'énergie entre les états cristallisé et solvaté permet une approche thermodynamique quantitative par la détermination des enthalpies expérimentales.

D'une manière systématique on peut déduire l'enthalpie d'hydratation des ions, ou leur enthalpie de solvatation pour d'autres solvants, à partir du calcul de l'énergie de réseau ionique et de la mesure expérimentale de l'enthalpie de dissolution, par calorimétrie. La figure 3.8 schématise ces trois transformations, dans le cas général d'un composé ionique M^+X^- et dans le cas particulier du chlorure de sodium. L'enthalpie de dissolution est faible (0.5 %) comparée à l'énergie de réseau ou à l'enthalpie de solvatation.

Les enthalpies d'hydratation pour une série de cations et d'anions sont représentées sur le tableau 3.5. On remarque des corrélations manifestes entre les valeurs des enthalpies et les rayons ioniques d'une part, et surtout entre les enthalpies et les charges ioniques d'autre part, conformément aux prévisions de la relation (3.3). Ces corrélations confirment que les interactions coulombiennes dominent très largement par rapport aux autres facteurs intervenant dans la formation des structures de solvatation. Cependant ce ne sont pas les seules interactions présentes. La valeur totale de l'enthalpie de solvatation comprend aussi des contributions de polarisation et à un certain degré de covalence, et pour certains anions des contributions de liaisons hydrogène. D'autre part il y a une contribution entropique, en particulier dans l'eau, due au réarrangement des molécules de solvant provoqué par la solvatation, non seulement dans la première couche mais aussi autour de celle-ci.

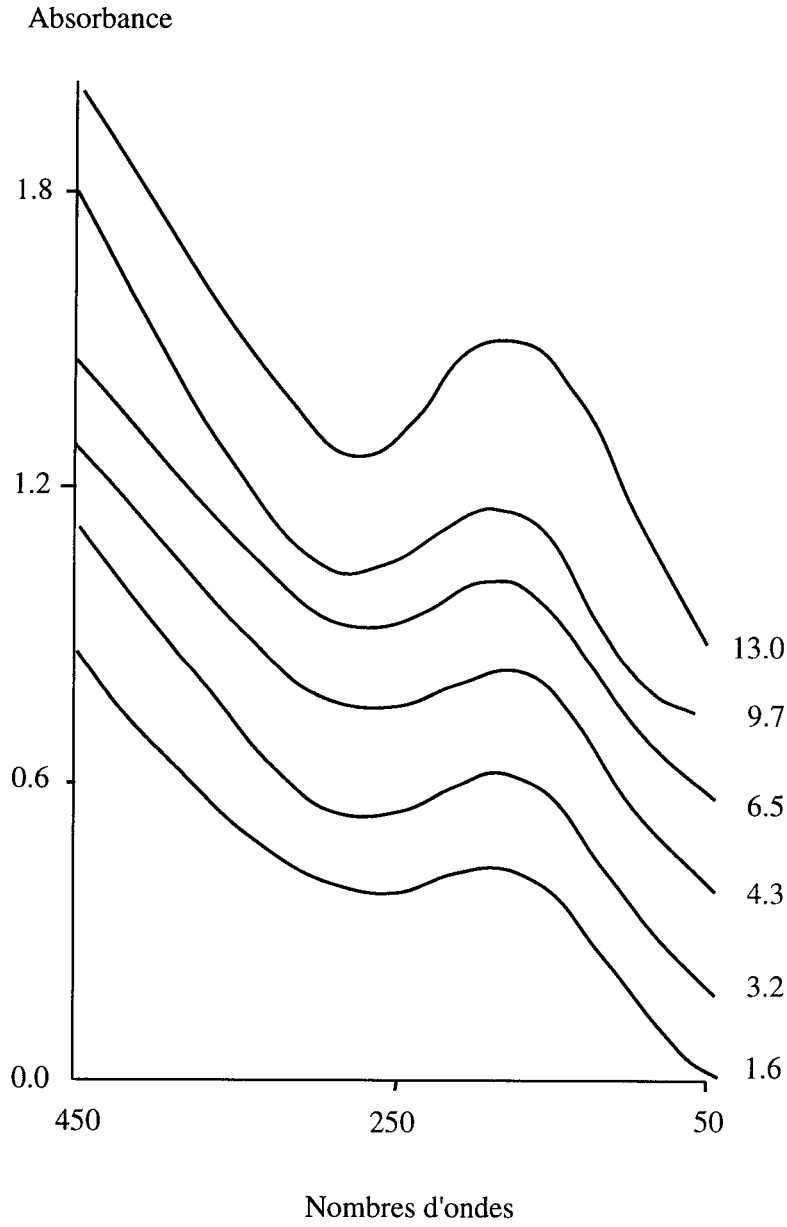


Figure 3.7 : Vibrations intermoléculaires créées par solvatation de Li^+ en fonction de la concentration de LiCl dans l'eau. (D'après P.L. Goggin et C. Carr, dans *Water and Aqueous Solutions.*)

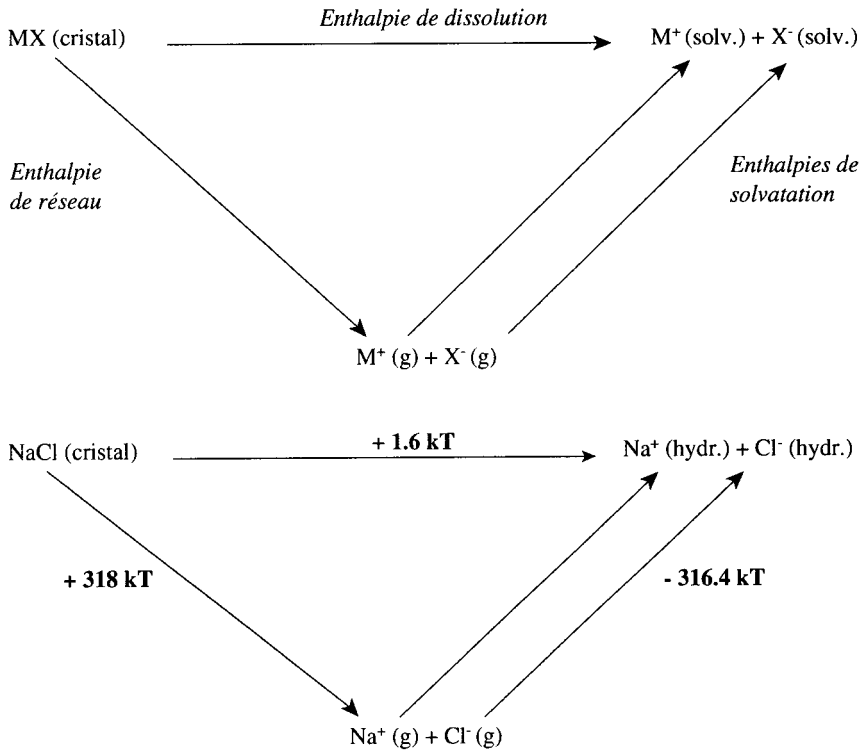


Figure 3.8 : Enthalpies de dissolution, de réseau et de solvatation. Les valeurs sont exprimées en kT par molécule à 298 K.

Tableau 3.5 (a) : Enthalpies d'hydratation des anions et des cations. Valeurs en kT/molécule (1 kT = 2.478 kJ/mol à 298 K). (D'après J. Burgess, *Ions in Solutions.*)

Cations							
Li^+	-208	Be^{2+}	-1004				
Na^+	-163	Mg^{2+}	-775	Al^{3+}	-1880		
K^+	-130	Ca^{2+}	-642	Sc^{3+}	-1600		
Rb^+	-120	Sr^{2+}	-583	Y^{3+}	-1460		
Cs^+	-106	Ba^{2+}	-526	La^{3+}	-1325	Ce^{4+}	-2620
						Th^{4+}	-1700

Anions							
F^-	-203	CN^-	-147				
Cl^-	-149	NCS^-	-132				
Br^-	-136	NO_3^-	-132				
I^-	-120	ClO_3^-	-124				
		ClO_4^-	-98	SO_4^{2-}	-462		

Tableau 3.5 (b) : Effet de charges à rayon ionique constant sur l'enthalpie d'hydratation des cations (en kT/molécule). (D'après J. Burgess, *Ions in Solutions.*)

Cation	Rayon (Å)	ΔH_{hydr} (kJmol^{-1})
Na^+	1.16	-163
Ca^{2+}	1.14	-642
Nd^{3+}	1.14	-1390
Pu^{3+}	1.14	-1390

Entropies

Les effets entropiques accompagnant la dissolution sont souvent importants : ils sont responsables des effets hydrophobes (ou solvophobes) jouant un rôle essentiel dans les conformations des biomolécules et des états micro-organisés de la matière (membranes, micelles). Dans le cas des ions en solution la contribution entropique est très variable, en signe comme en valeur absolue, selon la charge et la taille des particules dissoutes. Les ions monovalents les plus volumineux ont un effet disrupteur de la structure du solvant, dont ils augmentent l'entropie d'une valeur atteignant 100 à 300 J K^{-1} mol^{-1} : c'est le cas par exemple pour l'hydratation des ions simples C_s^+ (+ 133) et I^- (+ 109) ou des ions complexes ClO_4^- (+ 182), $N(CH_4)_4^+$ (+ 210) et $N(C_2H_5)_4^+$ (+ 283).

Au contraire les ions de petite taille et de valence égale ou supérieure à 2 alignent les molécules polaires du solvant dans leur champ ionique. Dans le cas de l'eau ce sont soit les hydrogènes soit les oxygènes qui pointent vers le noyau ionique selon la nature de la charge, comme représenté plus loin sur la figure 3.13.

L'eau est un liquide peu compact du fait de la disposition réticulaire des liaisons hydrogène. Dans les couches d'hydratation elle adopte une structure modifiée avec une augmentation de la densité locale (électrostriction) et une diminution de la permittivité. Cette eau particulière, souvent désignée eau « vicinale », se rencontre au voisinage des molécules chargées et des biomolécules, formant des films superficiels ou des inclusions dans les poches de la struc-

ture moléculaire. Les propriétés diffèrent de celles de l'eau en masse et son influence s'étend loin dans le milieu où elle développe une interaction supramoléculaire à longue portée. Dans le cas des ions hydratés la modification de structure de l'eau peut s'accompagner d'une diminution d'entropie fortement dépendante de la charge : par exemple - 138 pour Mg^{2+}, - 322 pour Al^{3+} et - 423 pour Th^{4+}, toujours en $J\,K^{-1}\,mol^{-1}$.

3.3.2. Structures de solvatation

Pour la plupart, les déterminations de structures proviennent maintenant des mesures de diffraction X et de neutrons par le calcul des *fonctions de distributions radiales,* puis à partir de ces fonctions par le calcul des distances et des angles. Les fonctions de distributions radiales $g(r)$ sont l'équivalent pour la phase liquide des paramètres de maille (nombre de voisins en fonction de la distance) pour les phases cristallines, à la différence qu'il s'agit de fonctions statistiques, toutes les distances intermoléculaires étant variables dans le temps au sein des liquides.

Une fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$ représente la probabilité de trouver un atome i à la distance r de l'atome j, ou inversement. On la désigne aussi *fonction de corrélation de paire* et on la note souvent $g(r)$. La figure 3.9 montre l'allure des fonctions $g(r)$, pour trois états d'un composé monoatomique. Dans l'état liquide $g(r)$ est d'abord nulle aux plus petites valeurs de r pour lesquelles les forces répulsives empêchent tout recouvrement des molécules entre elles. Lorsque la valeur de r devient proche du diamètre de collision σ, $g(r)$ croît très rapidement jusqu'à un maximum de 2 à 3 pour $r = r_m$. Ainsi la probabilité de trouver une molécule à la distance r_m d'une molécule centrale est plusieurs fois supérieure à celle d'une position au hasard. Lorsque la séparation r continue à augmenter $g(r)$ retombe à un minimum, suivi par un maximum plus atténué, puis continue à osciller ainsi de manière amortie autour de la valeur limite unité correspondant aux plus grandes séparations, démontrant qu'à longue distance l'influence de la molécule centrale a disparu et qu'il n'y a donc pas d'ordre à longue distance. Par contre on voit clairement pour le solide une situation d'ordre à longue distance. Dans le cas du gaz $g(r)$ reste proche de l'unité indépendamment des distances intermoléculaires, sauf aux petites valeurs de r correspondant à des paires de molécules proportionnellement au facteur de Boltzmann $\exp[-U(r)]/kT$.

Les déterminations expérimentales de $g(r)$ par diffraction X ou de neutrons permettent de calculer les distances et les orientations ion-solvant lorsque la molécule centrale est un ion et que les atomes de l'enveloppe appartiennent à des molécules de solvant. D'autre part le nombre de molécules $n(r)$ contenues dans une enveloppe sphérique d'épaisseur dr à la distance r d'une molécule centrale se calcule simplement à partir de $g(r)$ et de la densité du solvant $\rho = N/V$:

$$n(r) = \int_0^{\pi} \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} \rho g(r)\, r^2\, dr\, d\theta = \rho g(r)\, 4\pi r^2\, dr$$

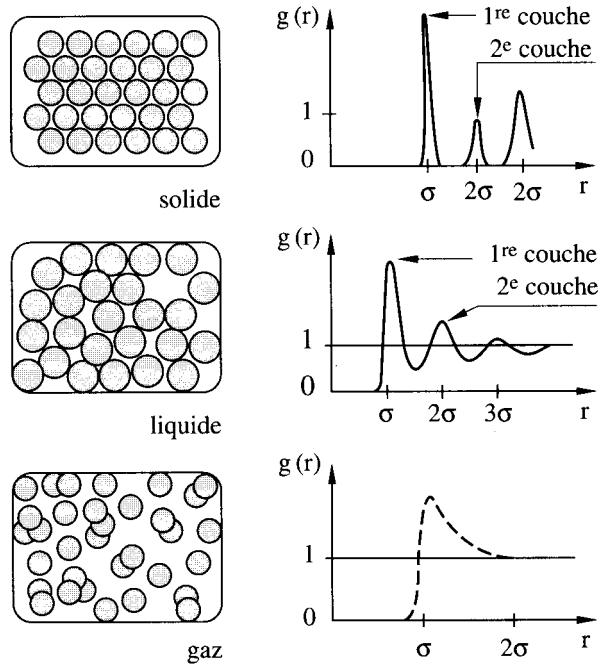


Figure 3.9 : Fonction de distribution radiale.

Le nombre de coordination *n(L)* est le nombre de molécules à l'intérieur de la sphère de rayon *L* entourant la molécule centrale :

$$n(L) = \int_0^L \rho g(r) 4\pi r^2 \, dr$$

Si *L* est choisi au premier minimum de *g(r)*, *n(L)* est donc proportionnel à l'aire sous la courbe *g(r)* jusqu'à ce minimum (en gros l'aire sous le premier maximum). C'est le *nombre de coordination* relatif à la première couche de molécules autour de l'ion central.

Les diverses fonctions de paires à déterminer pour spécifier entièrement la géométrie dépendent du nombre d'atomes en présence. Pour un système encore simple tel que celui formé par un électrolyte MX_4 en solution dans H_2O, il y a dix fonctions de paires à déterminer : g_{OO}, g_{OH} et g_{HH} pour les corrélations entre molécules d'eau, g_{MO}, g_{MH}, g_{XO} et g_{XH} pour les corrélations entre ions et solvant, et g_{MM}, g_{MX} et g_{XX} pour les corrélations des ions entre eux. Les informations les plus précises actuellement sont celles obtenues à partir des mesures de diffraction des neutrons par des techniques de substitution isotopique permettant, avec beaucoup de travail, d'extraire les diverses fonctions *g(r)* partielles à partir des fonctions totales. Parce que ces techniques sont récentes et laborieuses, les

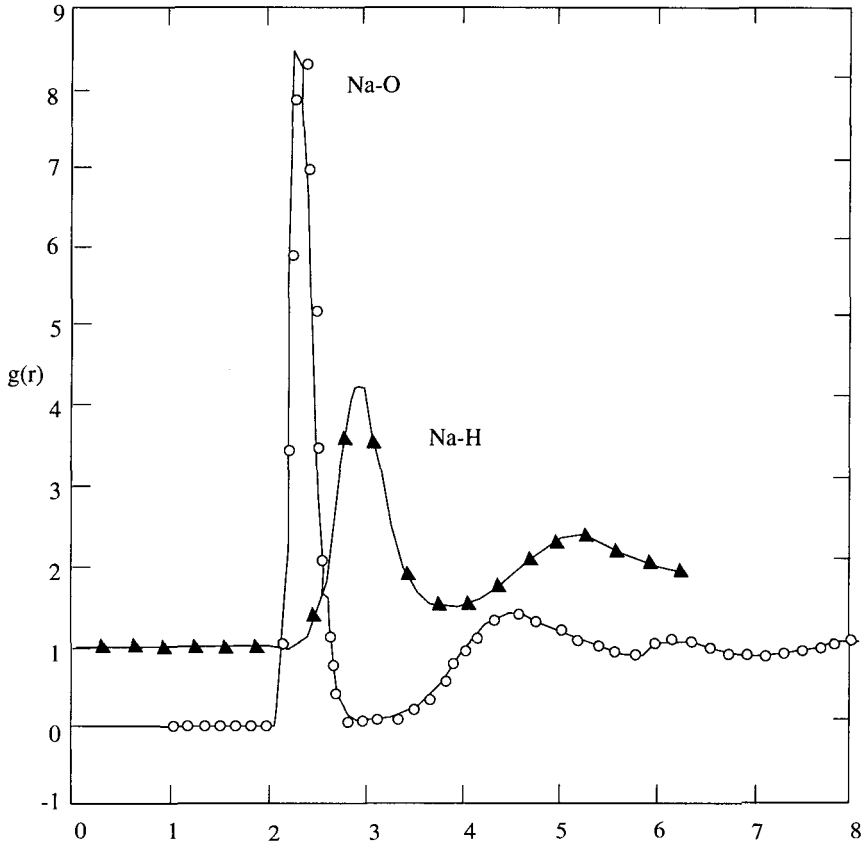


Figure 3.10 : Fonctions de paires partielles $g(r)_{Na\text{-}O}$ (cercles) et $g(r)_{Na\text{-}H}$ (triangles) dans l'eau saline. (D'après R.W. Impey, dans *Molecular Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems*, G. Cicotti et W.G. Hoover Ed.)

résultats obtenus à ce jour sont encore très limités comparés aux besoins existants. Non seulement de nombreuses solutions stables demandent à être étudiées en fonction de la concentration et de la nature des composants, mais il y a aussi tout le domaine des espèces transitoires dans les milieux chimiques ou biologiques dont l'étude commence seulement.

Quelques exemples de fonctions $g(r)$ obtenues directement par diffraction des neutrons, ou modélisées par simulation d'après les résultats expérimentaux, sont représentés sur les figures 3.10 à 3.12.

La figure 3.10 montre les deux fonctions partielles $g(r)_{Na\text{-}O}$ et $g(r)_{Na\text{-}H}$, relatives aux distances entre le cation monovalent Na^+ et les atomes O et H des couches d'hydratation formées autour de lui, dans une solution d'eau saline. On voit

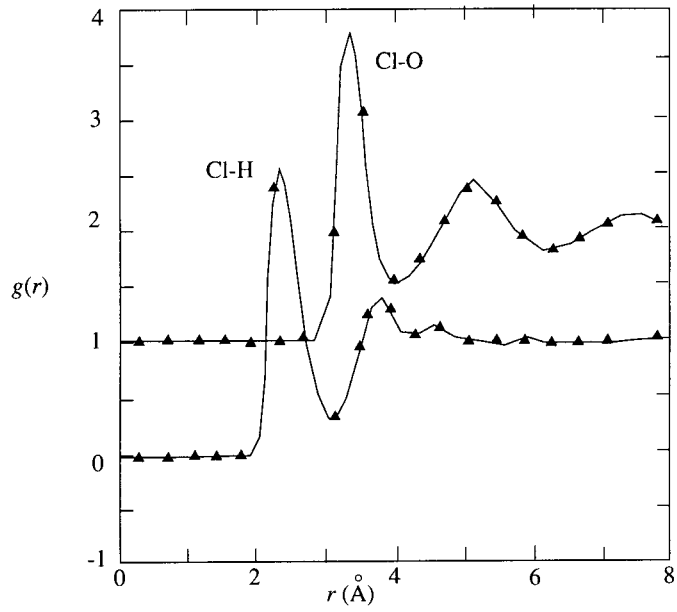


Figure 3.11 : Fonctions partielles $g(r)_{Cl\text{-}H}$ et $g(r)_{Cl\text{-}O}$ dans l'eau saline. (D'après R.W. Impey, dans *Molecular Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems*, G. Cicotti et W.G. Hoover Ed.)

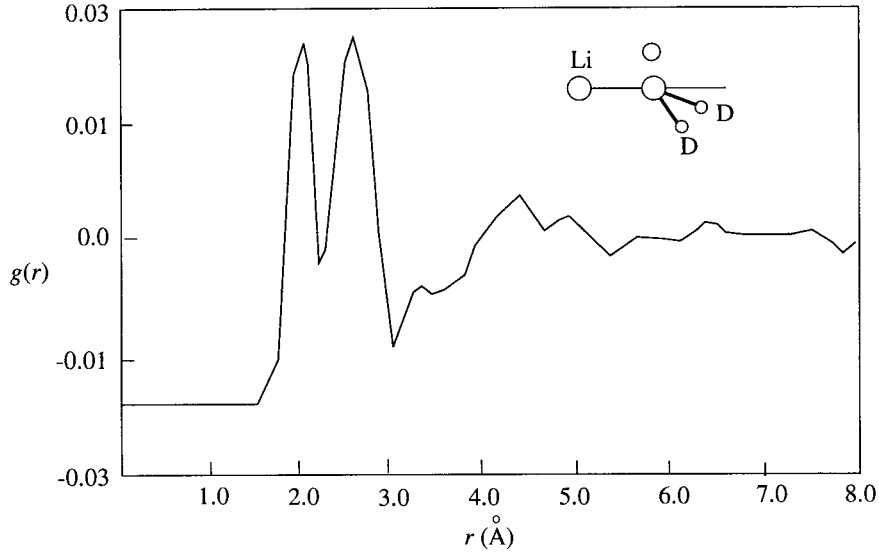


Figure 3.12 : Fonction $g(r)$ totale pour une solution de LiCl dans D_2O à partir de l'ion origine Li^+. (D'après G.W. Neilson, dans *Water and Aqueous Solutions.*)

que les pics correspondant à la première couche sont très précisément définis. C'est aussi le cas sur la figure 3.11, relative à l'anion Cl^-, pour les pics des fonctions partielles $g(r)_{Cl\text{-}O}$ et $g(r)_{Cl\text{-}H}$.

Souvent les fonctions expérimentales sont représentées sous une forme plus globale incluant de manière indifférenciée les densités de position de tous les atomes de la solution à partir de l'ion central. Une fonction de ce type est représentée sur la figure 3.12, pour Li^+, en solution dans D_2O, provenant de mesures par diffraction des neutrons. A partir du cation, les deux pics principaux correspondent aux atomes O, les plus proches, puis D, un peu en retrait dans la couche d'hydratation.

Ces données, complétées par des fonctions similaires pour d'autres ions monovalents et trivalents, montrent la disposition générale des molécules d'eau face aux ions. On voit sur la figure 3.13 que les molécules d'eau s'orientent autour des ions en fonction de leurs propres distributions de charges, favorisant les rapprochements entre charges de signes opposés. Les distances entre l'ion central et les atomes d'hydrogène permettent d'évaluer l'inclinaison θ du plan de la molécule d'eau par rapport à l'axe I^+- O et l'inclinaison ψ par rapport à l'axe I^-- O et de comparer toutes les valeurs entre elles pour différentes natures d'ions et en fonction des paramètres de la solution : concentration, température, densité.

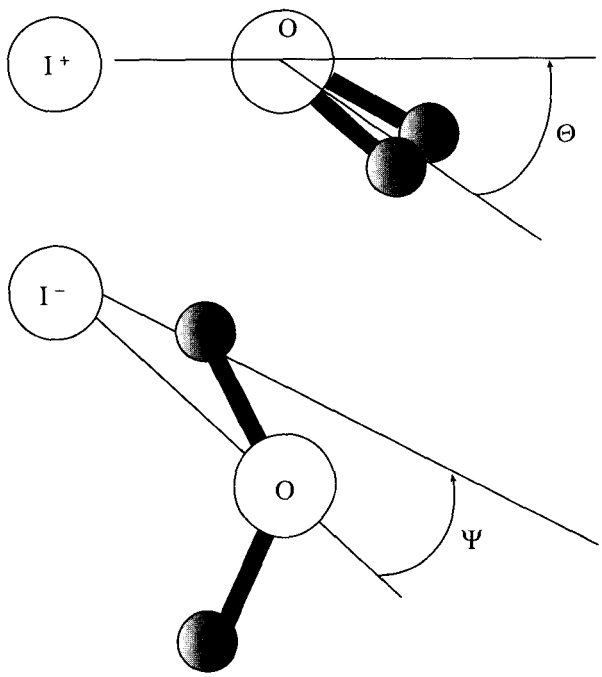


Figure 3.13 : Orientation des molécules d'eau dans les couches d'hydratation ioniques.

Tableau 3.6 : Distances et angles entre les centres des ions et les atomes d'oxygène et de deutérium de la couche d'hydratation. (D'après G.W. Neilson, dans *Water and Aqueous Solutions.*)

Ion	Soluté	Molalité	Distances (Å)			Angle	Coordination
Cations			I^+-O	I^+-D		Θ°	
Li^+	LiCl	9.95	1.95	2.50		52 ± 5	3.0
		3.57	1.95	2.50		40 ± 5	5.5
Ca^{2+}	$CaCl_2$	4.49	2.41	3.04		34 ± 9	6.4
		2.80	2.39	3.02		34 ± 9	7.2
Ni^{2+}	$NiCl_2$	4.41	2.07	2.67		42 ± 8	5.8
		1.46	2.07	2.67		42 ± 8	5.8
		0.85	2.09	2.76		27 ± 10	6.6
		0.46	2.10	2.80		17 ± 10	6.8
Ni^{2+}	$Ni(ClO_4)_2$	3.80	2.07	2.67		42 ± 8	5.8
Nd^{3+}	$NdCl_3$	2.85	2.48	3.13		24 ± 4	8.5
Dg^{3+}	$DgCl_3$	2.38	2.37	3.04		17 ± 3	7.4
Anions			I^--O	I^--D_1	I^--D_2	ψ°	
Cl^-	LiCl	3.57	2.25	3.34	3.5-3.7	0	5.9
		9.95	2.22	3.29	3.5-3.7	0	5.3
		14.9	2.24	3.25	3.5-3.6	0	4.4
	NaCl	5.32	2.26	3.20		0-20	5.5
	RbCl	4.36	2.26	3.20		0-20	5.8
	$CaCl_2$	4.49	2.25	3.25	3.5-3.6	0-7	5.8
	$NiCl_2$	4.35	2.29	3.20	3.4-3.5	5-11	5.7
	$ZnCl_2$	4.9	2.25	3.25	3.7-3.9	0-10	3.4
		19.0	2.24	3.40	3.7-3.9	0-7	2.1
	$NdCl_3$	2.85	2.29	3.45		0	3.9

Les variations de concentration ont des influences variables selon la nature des ions sur la géométrie d'hydratation. Ainsi pour l'ion Li^+, caractéristique des ions monovalents à couche d'hydratation stable, l'angle θ varie assez peu tandis que le nombre de coordination décroît à haute concentration, sans doute par chevauchement des couches d'hydratation. Au contraire pour l'ion N_i^{2+} la concentration augmente la valeur de θ mais par contre a peu d'influence sur le nombre de coordinations : les cations N_i^{2+} sont solidaires des six molécules d'eau de la couche d'hydratation, l'ensemble pouvant être considéré comme une entité dans le milieu liquide.

Des extraits des données structurales correspondant à ces mesures sont présentés sur le tableau 3.6.

Des valeurs systématiques plus anciennes existent dans la littérature pour les ions usuels, le plus souvent obtenues par diffraction de rayons X. Au cours des dernières années de nouvelles techniques de spectroscopie X par EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) ont commencé à produire des résultats très précis sur l'environnement local des ions. Les nombres de coordination ont été mesurés par spectroscopie de RMN pour un certain nombre de cations, permettant d'étudier les effets géométriques dus au rayon ionique et aux dimensions des molécules de solvant. Le tableau 3.7 montre que contrairement aux prévisions de simple géométrie les différences de dimensions jouent peu : les nombres de coordination apparaissant le plus souvent sont voisins de 6. Les exceptions se limitent ici à l'ion très petit Be^{++}, aux ions Pt^{++} et Pd^{++} dont la structure de solvatation est plane et carrée et pour d'autres ions aux cas de solvants très volumineux. La coordination 6 se retrouve aussi pour une espèce totalement dépourvue de noyau répulsif, l'électron solvaté, où curieusement les forces coulombiennes seules organisent une cavité hexacoordonnée autour du site de l'électron.

La figure 3.14 illustre diverses géométries des couches de solvatation, dont les plus courantes sont les structures octaédriques, ou plus rarement tétraédriques.

3.3.3. Temps de résidence

Tous les ions polarisent le milieu environnant mais l'intensité des forces mises en jeu varie selon la nature des ions et se manifeste dans la durée de l'attachement des molécules de solvant aux ions. Ainsi on remarque sur le tableau 3.7 l'absence de mesures en RMN pour les cations monovalents : pour ces ions il y a un échange trop fréquent entre les molécules de la couche de coordination et celles du milieu environnant et on ne peut pas mesurer directement en RMN les interactions de durée inférieure à 10^{-8} s. C'est une durée longue à l'échelle moléculaire pour des solvants, comme l'eau, dont les mouvements moléculaires ont des temps caractéristiques de 10^{-11} s. Cette mobilité des molécules en phase liquide rend nécessaire de définir la structure non seulement par sa géométrie mais par le temps de résidence des molécules dans la couche de coordination. On peut prévoir que ce temps réflétera le bilan entre l'intensité des forces électrostati-

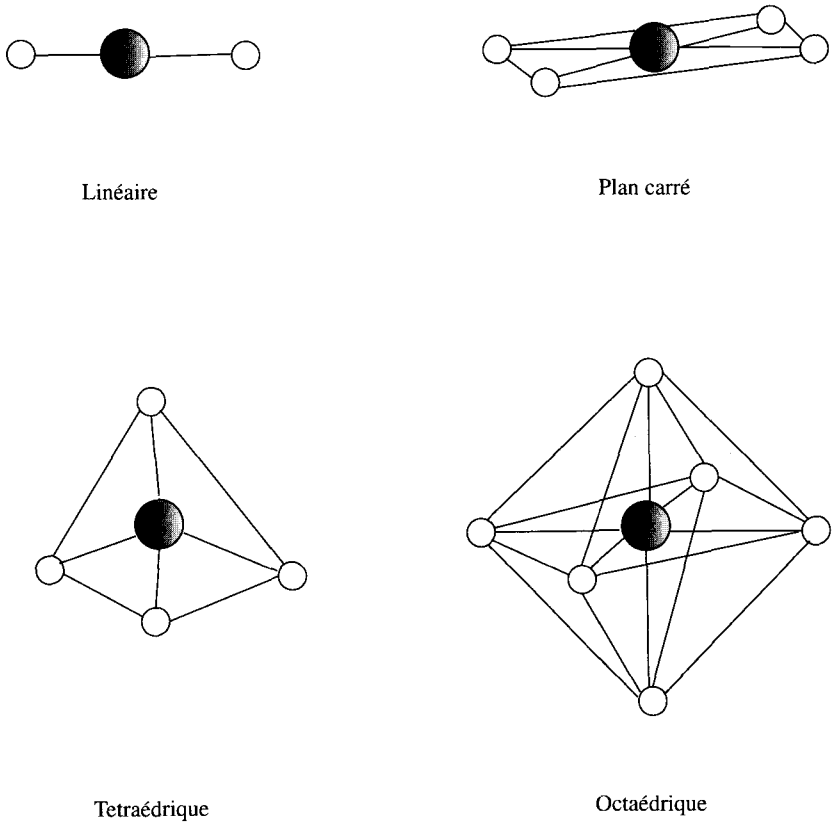


Figure 3.14 : Structure des couches de solvatation. (D'après J. Burgess, *Ions in Solutions.*)

ques et l'énergie thermique, proportionnelle à kT, qui désorganise la structure locale par les mouvements de translation et de rotation des molécules de solvant. Le temps de résidence est par ailleurs difficile à mesurer car cela exige de distinguer entre deux molécules identiques échangeant leurs positions en un temps de 10^{-11} s entre le milieu et la couche de solvatation. Les progrès actuels doivent beaucoup aux modélisations détaillées réalisées par simulation numérique sur ordinateur, mais les résultats sont encore peu nombreux à cause de la difficulté de prendre en compte les interactions coulombiennes à longue portée.

Tableau 3.7 : Nombres de coordination dans différents solvants (DMF = diméthyl formamide, DNSO = diméthyl sulphoxide, TMP = triméthyl phosphate). (D'après J. Burgess, *Ions in solutions.)*

	Eau	MeOH	TMP	MeCN	DMF	DMSO	liq.NH_3
Be^{2+}	4		4		4	4	
Mg^{2+}	6	6					6
Zn^{2+}	6	6					
Al^{3+}	6	6	4		6	6	6
Ga^{3+}	6	6	4	6	6	6	
Mn^{2+}	6	6		6			
Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}	6	6		6	6	6	
Ti^{3+}, V^{3+}	6						
Pd^{2+},Pt^{2+}	4						
Th^{4+}	9						

Définir un temps de résidence demande d'abord d'établir un critère d'appartenance à une couche de solvatation. Un bon critère expérimental est fourni par le processus de diffusion : sont considérées comme solvatées les molécules de solvant qui se déplacent avec l'ion, le nombre des molécules accompagnant l'ion étant alors le *nombre de solvatation*, ou *nombre d'hydratation* pour l'eau, souvent différent du nombre de coordination. La mobilité ionique des électrolytes, par exemple, est déterminée par cette diffusion globale des ions entraînant leur sphère d'hydratation. Dans les calculs de modélisation on peut choisir un critère plus précis. On construit d'abord une fonction dépendant du temps du nombre d'ions contenus dans la couche de solvatation. Les molécules de la couche sont comptées à des intervalles de temps croissants, seules étant prises en compte des molécules ne s'étant pas absentées de la couche plus d'un temps assez court, de l'ordre de 2.10^{-12} s, ce qui autorise de très brèves fluctuations n'éloignant pas les molécules de l'ion central. La fonction $n(t)$ ainsi définie a une valeur à l'origine $n(0)$ qui est le nombre de coordinations et décroît ensuite exponentiellement dans le temps :

$$n(t) = n(0) \exp(-t/\tau_r)$$

La constante de temps τ_r est un temps de corrélation mesurant la persistance des molécules dans la couche de solvatation, elle fournit une définition simple du temps de résidence.

Les valeurs trouvées, expérimentales ou par modélisation, varient sur une échelle de temps extrêmement large, de plus de dix ordres de grandeur entre la picoseconde et plusieurs heures, ce qui fait de la solvatation l'un des phénomènes moléculaires ayant les variations de temps de corrélation les plus étendues. Aux temps les plus courts la durée peut être inférieure à 10^{-11} s dans l'eau pour des ions faiblement liés tels que $[N(CH_3)_4]^+$, I^-, Br^-, Cl^-, ayant des temps de résidence de quelques picosecondes. Les ions monovalents K^+, Na^+, Li^+, Cs^+ ont des temps de résidence compris entre 10^{-10} et 10^{-9} s. Dès que l'on atteint les cations doublement chargés les forces deviennent plus intenses et les temps augmentent en conséquence : 10^{-8} s pour Ca^{2+}, 10^{-7} s pour Fe^{2+}, 10^{-5} s pour Ni^{2+} et Mg^{2+}, et 10^{-3} s à 10^{-2} s pour l'ion de très petite taille Be^{2+}. Les ions triplement chargés ont les temps les plus longs, depuis 10^{-5} s pour Ti^{3+}, 10^{-4} s pour Fe^{3+} jusqu'à 10 s et plus pour Al^{3+}. Les tableaux 3.8 (a) et (b) récapitulent les temps de résidence mesurés pour divers cations dans l'eau et d'autres solvants.

Tableau 3.8 (a) : Temps de résidence de l'eau liée aux cations. (D'après Y. Marcus, *Ion Solvation.*)

Cation	τ_r (s)	Cation	τ_r (s)	Cation	τ_r (s)
Li^+	10^{-9}	Be^{2+}	10^{-3}	Al^{3+}	10
Na^+	10^{-9}	Mg^{2+}	10^{-5}	La^{3+}	10^{-8}
K^+	10^{-9}	Ca^{2+}	10^{-8}	Ce^{3+}	10^{-8}
Rb^+	10^{-9}	Ba^{2+}	10^{-9}	Sm^{3+}	10^{-9}
Cs^+	10^{-9}	Cr^{2+}	10^{-9}	Cr^{3+}	10^{+6}
		Mn^{2+}	10^{-7}	Eu^{3+}	10^{-8}
		Fe^{2+}	10^{-7}	Fe^{3+}	10^{-4}
		Co^{2+}	10^{-6}	Dy^{3+}	10^{-7}
		Ni^{2+}	10^{-5}	Ti^{3+}	10^{-5}
		Cu^{2+}	10^{-8}	Ga^{3+}	10^{-3}
		Zn^{2+}	10^{-7}	Bi^{3+}	10^{-4}
		Ru^{2+}	10	Ru^{3+}	10^{+6}

Tableau 3.8 (b) : Temps de résidences comparés dans divers solvants (en s). (D'après Y. Marcus, *Ion Solvation.)*

Cation	H_2O	CH_3OH	C_2H_5OH	NH_3	CH_3CN	DMF	DMSO
Mg^{2+}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-6}				
Mn^{2+}	10^{-7}	10^{-6}			10^{-7}	10^{-6}	10^{-7}
Fe^{2+}	10^{-7}	10^{-5}				10^{-6}	10^{-4}
Co^{2+}	10^{-6}	10^{-4}		10^{-7}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}
Ni^{2+}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-4}
Cu^{2+}	10^{-8}	10^{-8}					
Cr^{3+}	10^{+6}			10^{+5}		10^{+7}	10^{+7}
Fe^{3+}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-4}		10^{-2}	10^{-2}	10^{-2}
Al^{3+}	10	10^{-3}				10	10
Ga^{3+}	10^{-3}	10^{-4}					

Ces valeurs sont assez dépendantes des températures et des concentrations de la solution et même des méthodes expérimentales employées pour leur mesure : conductivités ou mobilités ioniques, viscosités, spectroscopies infrarouge, Raman et RMN. Les méthodes plus précises de diffraction de rayons X et de neutrons sont actuellement plus appropriées à la détermination des structures de coordination, mais les perfectionnements continuels des sources et des spectromètres vont permettre de plus en plus d'appliquer ces techniques à l'étude des processus dynamiques et de leurs temps de corrélation.

Les mesures et les calculs des temps de résidence des molécules de solvant au contact d'espèces chargées sont appelés à se développer beaucoup car ils permettent de jauger la durée des forces d'attachement électrostatiques dans divers systèmes : ions, biomolécules, membranes, colloïdes, films à la surface des métaux, des cristaux, des semi-conducteurs, des catalyseurs, des polymères et des polyélectrolytes. Ces temps de résidence interviennent directement dans la cinétique des réactions impliquant les couplages entre les espèces chargées et le milieu liquide.

3.3.4. Dynamique de solvatation

Les propriétés des ions solvatés ont été analysées en considérant la structure de solvatation déjà établie dans le milieu. Les temps de résidence par exemple ont été définis par rapport à une couche de solvatation formée. Cependant la création des structures de solvatation est en soi un processus dynamique superposant plusieurs réponses de polarisation du solvant, initiées à l'instant de création du

champ ionique ou dipolaire. On peut imaginer un film retraçant les séquences de la formation d'une structure d'hydratation, comme on peut effectivement le réaliser à partir de résultats de simulation numérique, par une technique de dessin animé. On voit d'abord une assemblée de petites entités renflées vers leur milieu et légèrement coudées, les molécules d'eau, agitées d'oscillations incessantes, comme des petites vibrations. De temps à autre une molécule échange sa position avec celle d'une voisine, ou pivote sur elle-même, et l'agitation continue. A un instant donné un champ ionique est créé à partir d'un site matérialisé par une petite sphère dont le rayon est à l'échelle des ions Li^+ ou Be^{2+} par rapport aux molécules H_2O. Partout où rayonne le champ la « peau » des molécules, leur enveloppe électronique, se déforme comme par élasticité en direction du point source : c'est la *polarisation électronique,* une première réponse commandée par la polarisabilité moléculaire. En même temps les orientations moyennes des axes moléculaires, celles autour desquelles les molécules oscillent, se déplacent légèrement sous l'effet du couple exercé par le champ sur tous les dipôles, c'est la *polarisation de libration.* C'est une faible modification pour chaque molécule mais portant sur toutes celles présentes jusqu'à plusieurs diamètres moléculaires et pouvant avoir un caractère collectif. Progressivement, les mouvements de réorientation par pivotement et les échanges de positions à proximité du point source constituent une enveloppe de plus en plus ordonnée dans laquelle les oxygènes des molécules H_2O se positionnent aux six sommets d'un octaèdre, les hydrogènes restant vers l'extérieur, c'est la *polarisation d'orientation.* Cette étape est dix à cent fois plus lente que la précédente, elle comprend une double mise en ordre dans la couche de coordination, à la fois orientationnelle et structurelle octaédrique. Elle s'accompagne d'une atténuation progressive des polarisations électronique et de libration au fur et à mesure que l'écran formé par les molécules les plus proches occulte le champ du point source à celles plus éloignées.

Les échelles de temps des trois effets de polarisation sont assez bien séparées : 10^{-16} s pour l'induction, 10^{-13} s pour la libration, 10^{-12} à 10^{-11} s ou davantage pour la réorientation. Le premier effet suit les fluctuations de la charge ou du dipôle central instantanément par rapport à tout déplacement nucléaire, et n'ayant pas de retard par rapport aux fluctuations de position ou d'orientation, il n'exerce pas non plus de force de rappel vers la position initiale. Le deuxième effet par contre stabilise l'espèce chargée ou dipolaire nouvellement créée en modifiant la position d'équilibre angulaire des dipôles environnants, l'énergie d'interaction étant cumulée sur plusieurs couches de molécules de solvant. Le troisième effet, le plus lent à s'établir est aussi le plus durable, augmentant progressivement l'énergie d'interaction coulombienne comme dans le cas des agrégats en phase gazeuse dont on accroît un par un le nombre de constituants jusqu'à six ou davantage (tableau 3.3). La constitution de la couche de coordination s'accompagne de la décroissance progressive des interactions à longue portée en conséquence de l'écrantage du champ ionique par les molécules les plus proches.

La solvatation est ainsi un processus interactif entre les forces et la structure, les forces coulombiennes produisant des modifications de structure très rapides, lesquelles modifient en retour l'intensité et la portée effective des forces. La dynamique reflète l'évolution temporelle de cette interaction entre forces et structure : elle est de ce fait assez complexe et ne se laisse pas réduire à un mécanisme dominant, tel que la dynamique de réorientation. Dans le passé de nombreux efforts ont été faits pour relier quantitativement les deux phénomènes soit par un lien direct entre les temps de solvatation τ_s et de relaxation orientationnelle τ_{or}, soit par une relation indirecte mettant en jeu un temps hypothétique « longitudinal » dérivé du temps de relaxation : $\tau_l = (\varepsilon_\infty/\varepsilon_s)\tau_{or}$. Il y a de bonnes raisons à l'échec de ces tentatives. L'une est due à l'intensité des forces coulombiennes : on a vu dans la section 3.1.2 que l'énergie d'interaction ions-dipôles pouvait atteindre plusieurs dizaines de fois kT, créant un régime de réponse non linéaire dans le champ, pour lequel le temps de réorientation n'est plus égal au temps de relaxation mesuré en régime de réponse linéaire. Une autre raison, évoquée dans la section 3.2, est due à la structure du milieu entourant un ion, laquelle n'est pas un continuum diélectrique mais un emboîtage d'enveloppes concentriques de permittivités et de temps de relaxation différents.

Le tableau 3.9 donne l'exemple de temps de solvatation mesurés dans différents solvants à l'aide de molécules sondes appropriées. Ces sondes sont des molécules de tailles comparables à celles des molécules de solvant et qui peuvent être photo-excitées dans un état électronique excité dont le moment dipolaire diffère en amplitude et parfois en orientation du moment permanent à l'état fondamental. L'évolution de la solvatation à partir de l'instant de création du nouveau dipôle est suivie par une mesure spectroscopique étudiant le glissement de fréquence en fonction du temps pour une bande d'interaction solvant-soluté telle qu'une bande d'émission de fluorescence. Le tableau 3.9 compare les temps de solvatation mesurés avec les temps de relaxation orientationnelle τ_{or}.

La compréhension de la dynamique de solvatation est encore assez qualitative. Elle est restée longtemps mal comprise faute de sondes expérimentales appropriées à des phénomènes à la fois très locaux et très rapides : beaucoup de modifications locales interviennent simultanément pendant une durée de 10^{-16} à 10^{-11} seconde. Mais il y a actuellement un renouvellement rapide de l'activité scientifique dans ce domaine dû à plusieurs raisons. Premièrement son intérêt scientifique, fondamental et appliqué : les mécanismes impliqués dans la solvatation d'espèces transitoires gouvernent la réactivité chimique et biologique dans un grand nombre de réactions impliquant des transferts de charges ou des changements conformationnels accompagnés de moments dipolaires élevés. Deuxièmement on dispose depuis quelques années d'une nouvelle technique expérimentale mettant en jeu des impulsions laser intenses et de très courte durée, c'est la spectroscopie femtoseconde en temps réel, capable d'échantillonner la dynamique à des intervalles de 10^{-14} seconde. Cette méthode est complémentaire de la spectroscopie de libration dans l'infrarouge lointain qui opère dans la même gamme

de fréquences et dispose elle aussi de nouvelles sources récentes et intenses grâce au rayonnement synchrotron. Troisièmement, les modélisations par simulation numérique sur ordinateur apportent maintenant une représentation de l'effet des forces en action au niveau moléculaire, calculant molécule par molécule les positions et les orientations des molécules dans le temps. Un panorama de ces méthodes de modélisation et de leur mise en œuvre est présenté au chapitre 6.

Tableau 3.9 : Temps de réorientation τ_{or} des molécules de solvant comparés aux temps de solvatation τ_s autour des molécules sondes. (D'après J.D. Simon, dans *Acc. Chem. Res.*, 21 (1988).)

Solvant	τ_{or} (10^{-12} s)	τ_s (10^{-12} s)			
		Coumarine 311	Coumarine 102	Coumarine 153	Bianthryl
CH_3CN	4.3	0.67	0.89		0.70
CH_3CH_2CN	4.7	1.07	1.42		1.4
$CH_3(CH_2)_2CN$	6.2	1.70	1.95		1.98
EtOAc	3.8	2.37	2.5		
THF	3.1	1.42			
N-méthyl propylamide	392			125	
propylène carbonate	171			88	
EtOH	643			112	
1-propanol	430			59	

3.4. BIBLIOGRAPHIE

Permittivité

FROHLICH H., *Theory of Dielectrics,* Oxford University Press, 1949

BOTTCHER C.J.F. et BORDEWIJK P., *Theory of Electric Polarization,* Elsevier, 1980

HILL N.E., VAUGHAN W.E., PRICE A.H. et DAVIES M., *Dielectric Properties and Molecular Behaviour,* Van Norstrand Reinhold, 1969

Solvatation ionique

MARCUS Y., *Ion Solvation,* John Wiley & Sons, 1990

BURGESS J., *Ions in Solution,* Ellis Horwood, 1988

DOGONADZE R.R., KALMAN E., KORNYSHEV A.A. et ULSTRUP J., *The Chemical Physics of Solvation,* Elsevier, 1986

BOCKRIS J.O.M. et REDDY A.K.N., *Modern Electrochemistry,* Plenum Press, 1977

BELLISENT-FUNEL M.C. et NEILSON G.W., *The Physics and Chemistry of Aqueous Ionic Solutions,* D. Reidel, 1987

GAUDUEL Y. et ROSSKY P., *Ultrafast Reaction Dynamics and Solvent Effects,* American Institute of Physics, 1994

MARONCELLI M., « The Dynamics of Solvation in Polar Liquids », *J. Molecular Liquids,* 1994

CHAPITRE 4

Polarisation et interactions entre moments moléculaires

Les forces électrostatiques s'exercent entre charges et entre moments permanents ou moments induits des molécules d'un milieu quelconque : gaz, agrégats, liquide ou solide. Le processus d'interaction est complexe, procédant par action et réaction : à l'origine une charge, ou un moment moléculaire, exerce son champ sur les molécules voisines. Sous son influence les molécules se polarisent, leur distribution de charges étant modifiée et dans le même temps le champ qu'elles exercent en retour. Ces interactions mutuelles ont une énergie attractive et la portée ainsi que la dépendance angulaire des forces exercées varient selon la nature des espèces mises en jeu : ions, dipôles ou multipôles permanents, dipôles ou multipôles induits.

De la même manière le rayonnement électromagnétique extérieur couple avec les distributions de charges moléculaires selon différents processus, correspondant aux divers déplacements de charges possibles. Ainsi les déplacements électroniques sur l'orbite moléculaire, très rapides, couplent avec le rayonnement e.m. dans le domaine de l'ultraviolet. Les oscillations atomiques, plus lentes, couplent avec le rayonnement e.m. dans le domaine de l'infrarouge, jusqu'à l'infrarouge lointain où sont actives les oscillations moléculaires de librations. En s'éloignant encore vers les fréquences plus basses des micro-ondes millimétriques et centimétriques, ce sont les mouvements moléculaires, d'origine thermique, qui absorbent et dissipent le rayonnement e.m. incident, avec un spectre de fréquences caractéristique de la dynamique moléculaire dans le milieu. Dans cette interaction le rayonnement incident ne perturbe pas la dynamique naturelle : le plus souvent son intensité reste bien au-dessous du seuil qui correspond à une énergie d'interaction voisine de kT. On peut s'en rendre compte en calculant la valeur du champ E qui produit une interaction $\mu E = kT$ avec un dipôle $\mu = 1\ D$ à une température de 300 K :

$$kT/\mu = (1.38 \times 10^{-23} \times 300) / (3.3 \times 10^{-30}) = 1.25.10^{9} \mathrm{Vm}^{-1}$$

Cette limite est plusieurs ordres de grandeur supérieure aux champs usuels.

4.1. EFFETS D'INDUCTION DANS UN MILIEU. POLARISABILITÉS

Selon l'intensité du champ appliqué E, les moments induits sous l'effet de ce champ sont proportionnels à son intensité ou peuvent comporter en plus des termes non linéaires en E^2, E^3, etc. Les termes non linéaires n'apparaissent que dans les cas exceptionnels de champs très intenses, tels qu'ils peuvent exister au voisinage d'une espèce transitoire chargée ou fortement polaire, ou encore dans le faisceau intense d'un rayonnement laser ou d'un rayonnement synchrotron. Ici nous considérons toujours les effets d'induction linéraires entrant dans le terme proportionnel au champ. Le coefficient de proportionnalité α, qui est la polarisabilité, est défini au niveau moléculaire par la relation :

$$\mu_{ind} = \alpha E_{local} = (\alpha_{el} + \alpha_{osc} + \alpha_{dip}) E_{local} \tag{4.1}$$

Ici le champ E_{local} est celui agissant sur les molécules au sein du milieu. Les deux contributions de *haute fréquence,* α_{el} et α_{osc}, sont dues l'une aux déplacements des électrons sur leurs orbites et l'autre aux déplacements des distributions de charges accompagnant les oscillations moléculaires de haute fréquence : vibrations atomiques et ioniques et librations. Les contributions de *basses fréquences*, α_{dip}, sont dues à l'alignement statistique des moments moléculaires, principalement dipolaires, dans la direction du champ incident. Ce sont les mouvements thermiques de rotation moléculaire qui commandent cette réponse du milieu selon un processus de *fluctuation-dissipation* décrit dans la théorie de la réponse linéaire.

La figure 4.1 montre les contributions des différentes polarisabilités à la polarisation totale, représentée par les valeurs de la permittivité :

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi P}{\varepsilon_0 E} \tag{3.7}$$

avec

$$P = N_0 \mu_{ind} = N_0 \alpha E_{local} \tag{4.2}$$

Ici P est la polarisation induite, égale au moment induit dans la direction du champ par unité de volume, avec $N_o = N\rho / M$ où N est le nombre d'Avogadro, ρ la densité et M la masse molaire, N_o étant ainsi le nombre de dipôles par unité de volume.

La permittivité est représentée sur la figure 4.1 en fonction de la fréquence des déplacements de charges couplés à un rayonnement électromagnétique. Elle évolue par paliers successifs depuis sa valeur à plus haute fréquence ε_∞ qui est égale au carré de l'indice de réfraction optique, $\varepsilon_\infty = n^2$, en passant par la valeur intermédiaire ε_{IR} dans l'infrarouge lointain, puis augmentant progressivement jusqu'à la valeur limite, ε_S, correspondant aux basses fréquences.

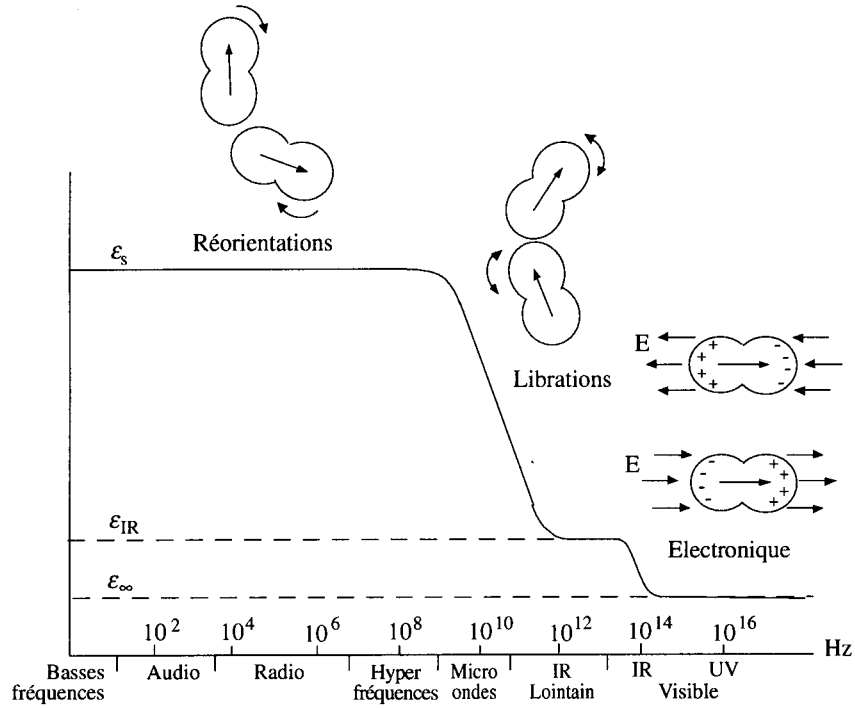


Figure 4.1 : Trois contributions à la permittivité d'un liquide polaire. Selon la fréquence, la polarisation totale se compose de une, deux ou trois contributions superposées.

4.1.1. Modèle simplifié de champ local

Les polarisabilités contribuent à la polarisation du milieu proportionnellement au champ local exercé sur les molécules, lequel diffère plus ou moins du champ extérieur selon les mécanismes de polarisabilité mis en jeu. Les contributions de haute fréquence perturbent peu la structure du milieu, tandis que les contributions de basse fréquence mettent en jeu des réarrangements moléculaires modifiant le champ local dans le cours même du processus de polarisation et rendent ainsi sa prise en compte dans la théorie diélectrique très complexe.

Une relation simple entre la polarisabilité et le champ local peut être établie par la méthode de Lorentz, dans laquelle le milieu est assimilé à un continuum. On évalue le champ local en supposant que les molécules sur lesquelles il s'exerce sont placées au centre d'une enveloppe sphérique imaginaire au sein du milieu continu. Le champ local est alors la superposition de trois contributions : le champ extérieur, E, le champ dû à la surface sphérique entourant la molécule

centrale, E_{surf}, et le champ dû aux autres molécules situées à l'intérieur de la sphère, E_{mol} :

$$E_{local} = E + E_{surf} + E_{mol} \tag{4.3}$$

La figure 4.2 représente une cavité sphérique entourant une molécule située en son centre O.

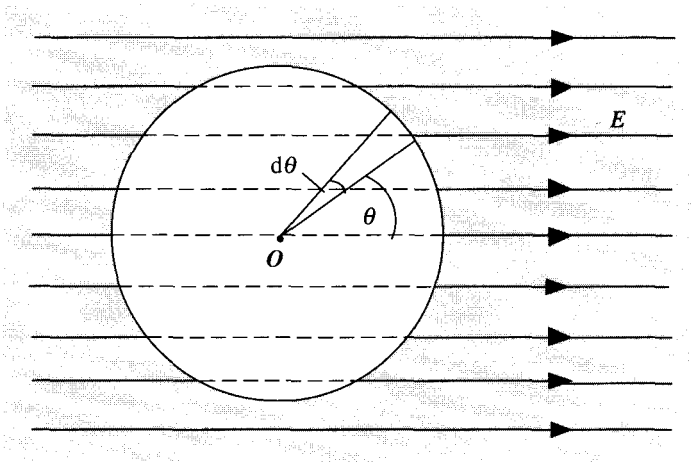


Figure 4.2 : Modèle simplifié de Lorentz.

L'expression du champ local en fonction de E pour cette géométrie simple permet d'établir une relation entre les polarisabilités et la permittivité relative du milieu, ε, qui est mesurable expérimentalement. Le champ E_{surf} est facile à calculer à partir de la densité de charges à la surface de la sphère correspondant à la polarisation P. Si r est le rayon de la sphère, l'élément de surface dS d'angle au centre $d\theta$ dans la direction θ vaut

$$dS = 2\pi r^2 \sin\theta d\theta$$

et porte une charge dont la densité σ est égale à la composante de P normale à dS, soit $P\cos\theta$. Par symétrie la somme en O des composantes du champ perpendiculaire à P s'annule, tandis que les composantes parallèles à P produisent un champ :

$$E_\theta = \frac{\sigma \times dS \times \cos\theta}{r^2} = \frac{2\pi r^2 \sin\theta d\theta P \cos^2\theta}{\varepsilon_0 r^2}$$

En intégrant sur toutes les valeurs de θ,

$$E_{surf} = \frac{2\pi}{\varepsilon_0}\int_0^{\pi} P\cos^2\theta\sin\theta d\theta = \frac{4\pi}{3\varepsilon_0}P$$

On peut exprimer ce champ en fonction de ε et E à l'aide de la relation :

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi P}{\varepsilon_0 E} \tag{3.7}$$

soit

$$E_{surf} = \frac{\varepsilon - 1}{3}E$$

Le champ E_{mol}, champ exercé par les molécules contenues dans une sphère sur la molécule centrale, est nul dans le cas d'un liquide isotrope ou lorsque les molécules sont disposées selon un réseau cubique. Dans les autres cas il n'y a pas d'expression générale, le champ dépend de la distribution spatiale des molécules. Prenant ici $E_{mol} = 0$, l'expression (4.3) se réduit à :

$$E_{local} = E + \frac{\varepsilon - 1}{3}E = \frac{\varepsilon + 2}{3}E \tag{4.4}$$

Regroupant les trois relations (3.7), (4.2) et (4.4) on obtient :

$$\frac{4\pi}{3\varepsilon_0}N_0\alpha = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$$

C'est la relation dite de Clausius-Mosotti, souvent écrite sous la forme :

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3\varepsilon_0}N\sum_i \alpha_i \tag{4.5}$$

Le terme de gauche est désigné par *polarisation molaire* et la somme dans le terme de droite porte sur les diverses composantes de la polarisabilité.

Ce modèle extrêmement simple donne de très bons résultats pour le calcul des polarisabilités de haute fréquence. A plus basses fréquences, lorsque la rotation des molécules participe à la polarisation et entre ainsi dans la valeur de la permittivité, cette description reste bonne pour les composés non polaires mais doit être affinée davantage pour les composés polaires, essentiellement parce qu'une molécule polaire placée au centre d'une cavité sphérique exerce elle-même une polarisation sur l'enveloppe sphérique et développe ainsi un champ de réaction dépendant de l'orientation du dipôle central. La conséquence est que le champ local n'est plus colinéaire au champ extérieur appliqué, comme dans le modèle du champ de Lorentz, mais dépend beaucoup plus fortement des champs créés par les moments moléculaires et de leurs orientations, très diverses selon la structure et la dynamique du milieu. Ce champ local plus complexe est pris en compte dans des théories conservant le concept d'une cavité sphérique dans un continuum, telle que la théorie de Onsager.

4.1.2. Polarisabilité électronique

Tous les atomes et molécules sont polarisables. La polarisabilité électronique est due aux déplacements des nuages électroniques de charges négatives par rapport aux noyaux de charges positives sous l'influence d'un champ électrique. Ces déplacements sont très rapides, une propriété que l'on met à profit pour mesurer la polarisabilité électronique d'après la permittivité aux très hautes fréquences des champs électromagnétiques, dans le domaine spectral du visible et de l'ultraviolet. La permittivité est alors égale au carré de l'indice de réfraction optique et la polarisabilité s'obtient à l'aide de la relation (4.5) :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N}{3\varepsilon_0}\alpha_{el} \tag{4.6}$$

Le tableau 4.1 montre des différences assez importantes, jusqu'à un facteur 10, entre les polarisabilités de diverses petites molécules. Ces différences expliquent la présence ou l'absence d'effets spécifiques entre des molécules polaires ou chargées dissoutes dans des solvants plus ou moins polarisables.

Tableau 4.1 : Polarisabilités électroniques de quelques molécules simples. Premier tableau, valeurs moyennes de la polarisabilité. Deuxième tableau, valeurs pour des molécules linéaires ou toupies symétriques selon les axes parallèles ou perpendiculaires à l'axe principal. Pour ces molécules, $\alpha = 1/3\ (\alpha_{//} + 2\,\alpha^{+})$. L'unité de polarisabilité est $(4\,\pi\varepsilon_0)$ Å^3 = $(4\,\pi\varepsilon_0)\ 10^{-30}$ m^3 = 1.11×10^{-40} C^{2}m^2 J^{-1}.

Molécule	α	Molécule	α	Molécule	α	Molécule	α
He	0.206	NH_3	2.22	CH_3OH	3.20	CH_3Br	5.55
Ne	0.397	Kr	2.52	C_2H_2	3.49	CH_3COCH_3	6.33
H_2	0.819	CH_4	2.60	SO_2	3.89	CH_2Cl_2	6.80
H_2O	1.456	HCl	2.60	Xe	4.11	$CFCl_3$	8.24
D_2O	1.536	CH_3F	2.61	C_2H_4	4.22	$CHCl_3$	8.50
O_2	1.60	CO_2	2.63	SF_6	4.47	CS_2	8.74
Ar	1.66	CH_2F_2	2.73	C_2H_6	4.47	C_6H_6	10.43
NO	1.74	CHF_3	3.55	CH_3Cl	4.53	CCL_4	10.50
N_2	1.77	CF_4	2.85	Cl_2	4.61	C_6H_5Cl	12.25
CO	1.98	N_2O	3.00	CH_3OCH_3	5.16	$C_6H_5NO_2$	12.92

Molécule	$\alpha//$	α^+	κ	Molécule	$\alpha//$	α^+	κ
CH_3F	2.74	2.54	0.026	C_6H_6	6.70	12.30	0.180
$CHCl_3$	6.71	9.39	0.105	Cl_2	6.34	3.74	0.188
CH_3Cl	5.56	4.01	0.114	O_2	2.33	1.23	0.229
CH_3Br	6.93	4.86	0.124	CO_2	4.03	1.93	0.266
H_2	1.028	0.714	0.128	N_2O	4.97	2.01	0.329
N_2	2.23	1.54	0.131	CS_2	15.13	5.54	0.366

On voit aussi que la polarisabilité est anisotrope, la mobilité électronique n'étant pas la même selon les différents axes moléculaires. Dans le cas de molécules de formes linéaires ou toupies symétriques, les valeurs de la polarisabilité parallèle ou perpendiculaire à l'axe principal peuvent varier du simple au double ou au triple. De ce fait la polarisabilité électronique est en général une quantité tensorielle plutôt que scalaire. On peut définir un paramètre d'anisotropie κ dont l'expression par rapport aux polarisabilités α_1, α_2, α_3 selon les trois axes est :

$$\kappa^2 = \frac{1}{6\alpha^2}[(\alpha_1 - \alpha)^2 + (\alpha_2 - \alpha)^2 + (\alpha_3 - \alpha)^2]$$

Pour des molécules de forme toupie symétrique cette expression s'écrit :

$$\kappa = \frac{1}{3\alpha}[(\alpha_{||} - \alpha_{\perp})]$$

A l'échelle atomique même il est possible de relier la polarisabilité à l'intensité de l'interaction coulombienne entre le noyau et les électrons par un calcul très simple basé sur le modèle élémentaire de l'atome de Bohr.

Si l'orbite d'un électron de charge e subit un déplacement l dans la direction du champ électrique E, le moment induit est $\mu_{ind} = le = \alpha E$. La force due au champ E, $f = eE$, est équilibrée par la force attractive coulombienne entre le noyau et l'électron,

$$f = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a^2}\cos\theta, \text{ où } \cos\theta = \frac{l}{a}$$

Ici θ est l'angle formé par le champ E avec l'axe noyau-électron, et a est le rayon de l'orbite électronique. En égalant les deux expressions de la force on obtient :

$$eE = \frac{e^2 l}{4\pi\varepsilon_0 a^3} = \frac{e\mu_{ind}}{4\pi\varepsilon_0 a^3} = \frac{e\alpha E}{4\pi\varepsilon_0 a^3}$$

d'où $\alpha = 4\pi\varepsilon_0 a^3$. Mis à part le facteur $4\pi\varepsilon_0$, on voit que la polarisabilité est de l'ordre de grandeur du cube du rayon de l'atome ou de la molécule.

De la même manière, on peut calculer la réponse de l'orbite électronique à l'action d'un champ variable dans le temps en assimilant l'oscillation des électrons à l'entraînement forcé d'un oscillateur harmonique de fréquence ω_0 soumis à un champ de fréquence ω. Si l représente le déplacement de l'orbite dans la direction du champ périodique E, l'équation du mouvement est :

$$m\frac{d^2l}{dt^2} + m\omega_0^2 l = eE\exp(i\omega t)$$

La solution correspondant à une oscillation forcée de fréquence ω est :

$$l = \frac{eE}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}$$

soit, avec $\mu_{ind} = \alpha E = el$,

$$\alpha = \frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}$$

Pour toutes les fréquences du champ $\omega << \omega_0$, c'est-à-dire toutes les fréquences inférieures à celles des déplacements électroniques sur l'orbite, la polarisabilité est donc $\alpha_{el} = e^2/m\omega_0^2$. Sa détermination expérimentale à partir de la relation (4.6) permet de calculer la fréquence limite ω_0^2 : typiquement, pour $\alpha_{el} \sim 10^{-40}$, $\omega_0 \sim 1.7.10^{16}$ rad/s, correspondant à une longueur d'onde de 10 nm, située dans l'ultraviolet lointain.

4.1.3. Polarisabilités d'oscillation

Un champ électrique appliqué peut déplacer le centre de rappel des mouvements oscillatoires d'origine thermique au sein d'un milieu solide ou liquide. Si les molécules de ces milieux sont porteuses de distributions de charges, la modification de leurs positions moyennes sous l'effet du champ établit une polarisation. C'est le cas par exemple pour les cristaux ioniques, dans lesquels le déplacement de l'ensemble des charges sous l'effet du champ produit une *polarisation ionique,* souvent la contribution dominante dans la polarisation totale. C'est aussi le cas en phase liquide pour la *polarisation de liaison hydrogène.* Dans l'eau, où les protons occupant des positions intermédiaires sont extrêmement mobiles entre les deux atomes d'oxygène voisins, l'application d'un champ électrique provoque un déplacement longitudinal collectif des atomes d'hydrogène dont la charge est

légèrement positive (figure 7.1). Toujours en phase liquide, dans les milieux fortement polaires, les mouvements d'oscillation angulaires des molécules autour de leur orientation moyenne sont déplacés sous l'effet du couple exercé par un champ électrique, produisant une *polarisation de libration.*

Dans ces divers cas, la polarisation est toujours induite selon la direction du champ appliqué et peut donc être calculée d'après la formule de Clausius-Mosotti (4.5).

La densité spectrale des mouvements oscillatoires des atomes, des ions, des liaisons hydrogène ou des librations se situe dans un domaine qui s'étend entre l'infrarouge et l'infrarouge lointain, jusqu'aux longueurs d'onde millimétriques. En notant la permittivité correspondante ε_{IR}, la formule (4.5) s'écrit maintenant :

$$\left(\frac{\varepsilon_{IR}-1}{\varepsilon_{IR}+2}\right)\frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N}{3\varepsilon_0}(\alpha_{el}+\alpha_{osc})$$

et en utilisant la relation (4.6) :

$$\left(\frac{\varepsilon_{IR}-1}{\varepsilon_{IR}+2}-\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N}{3\varepsilon_0}\alpha_{osc} \tag{4.7}$$

On voit que la détermination de α_{osc} nécessite deux séries de mesures, à des fréquences situées de part et d'autre de la bande d'absorption infrarouge correspondant aux mécanismes de polarisation. Il peut se produire que les densités spectrales de plusieurs mécanismes en présence se chevauchent, comme c'est le cas pour l'eau où l'absorption due à la polarisation des liaisons hydrogène et celle due aux librations se superposent dans l'infrarouge lointain (figure 7.17). Le tableau 4.2 regroupe quelques valeurs des polarisabilités de libration.

Tableau 4.2 : Polarisabilités d'oscillations (librations) comparées aux polarisabilités électroniques pour quelques liquides dipolaires à 296 K (sauf autre spécification). Les valeurs des polarisabilités sont calculées d'après la formule (4.7) et données en unités de $(4\pi\varepsilon_0)$ Å^3.

	Liquide	Polarisabilité électronique	Polarisabilité de libration
Eau	H_2O	1.46	2.62
Méthanol	CH_3OH	3.20	7.25
Ethanol	C_2H_5OH	5.10	7.35
2-Propanol	C_3H_7OH	7.00	6.54
Acétone	CH_3COCH_3	6.33	4.41
Fluorométhane (225 K)	CH_3F	2.61	3.90
Chlorométhane	CH_3Cl	4.53	4.15

Iodométhane	CH_3I	7.66	1.64
Fluoroforme (208 K)	CHF_3	3.55	3.10
Chloroforme	$CHCl_3$	8.50	1.36
Toluène	$C_6H_5CH_3$	12.10	0.40
Fluorobenzène	C_6H_5F	10.32	1.10
Chlorobenzène	C_6H_5Cl	12.25	1.41
Bromobenzène	C_6H_5Br	13.46	1.15
Iodobenzène	C_6H_5I	15.50	0.85
Aniline	$C_6H_5NH_2$	12.10	2.32
Nitrobenzène	$C_6H_5NO_2$	13.00	7.50
Benzonitrile	C_6H_5CN	12.03	7.67

Comme la polarisabilité électronique, les polarisabilités d'oscillation sont de nature résonnante, la force de rappel étant proportionnelle au déplacement des charges et l'équation du mouvement étant celle d'un oscillateur harmonique amorti. L'amortissement est dû à un terme de friction, variable selon la nature du mécanisme de polarisation, provoquant un élargissement spectral de la résonance. Cette réponse oscillatoire distingue ces deux polarisations de haute fréquence de la troisième, la polarisation d'orientation, commandée par une réponse statistique dépendant de l'énergie d'interaction selon un facteur de Boltzmann.

4.1.4. Polarisabilité d'orientation

La polarisabilité d'orientation dipolaire est celle qui résulte de l'alignement statistique des dipôles moléculaires sous l'effet d'un champ. La polarisabilité correspondante est définie en supposant que la distribution angulaire des dipôles dans le milieu est totalement au hasard (il n'y a pas de corrélations angulaires entre les molécules), de sorte que les dipôles sont capables de se réorienter de manière équiprobable dans n'importe quelle direction au moment où le champ est appliqué. Sous l'effet du champ, l'énergie d'interaction champ-dipôle augmente la probabilité des orientations parallèles au champ. Si à chaque instant le moment permanent μ fait un angle θ avec la direction du champ, sa composante le long du champ est $\mu\cos\theta$ et son énergie dans le champ est $\mu E\cos\theta$ (équation (3.4)). La moyenne angulaire de la composante parallèle à E correspond ainsi à un moment induit dont la valeur se calcule en prenant une moyenne pondérée sur tout l'espace angulaire, comme précédemment pour l'interaction charge-dipôle (section 3.1.3). On a donc :

$$\mu_{ind} = <\mu\cos\theta\exp(-\mu E\cos\theta/kT)>$$

$$\sim <\mu\cos\theta(1-\mu E\cos\theta/kT)> = \frac{\mu^2 E}{kT}<\cos^2\theta> = \frac{\mu^2 E}{3kT}$$

On définit ainsi la polarisabilité d'orientation dipolaire :

$$\mu_{ind} = \alpha_{dip} E = \frac{\mu^2 E}{3kT},$$

soit

$$\alpha_{dip} = \frac{\mu^2}{3kT} \tag{4.8}$$

L'ordre de grandeur de cette polarisabilité est comparable à celui des polarisabilités électroniques. Le tableau 4.3 montre, à titre indicatif, quelques valeurs de la polarisabilité dipolaire.

Tableau 4.3 : Polarisabilités d'orientation dipolaire à la température 300 K (en unités de $4\pi\varepsilon_0$ Å^3).

Molécule	μ (D)	α_{el}	α_{dip}	Molécule	μ (D)	α_{el}	α_{dip}
$CHCl_3$	1.01	8.5	8.2	CH_3F	1.85	2.6	27.6
HCl	1.07	2.6	9.2	H_2O	1.85	1.5	27.7
NH_3	1.47	2.2	17.4	CH_3Cl	1.89	4.5	28.8
C_6H_5Cl	1.69	12.2	23.0	CH_3COH_3	2.88	6.3	66.8
CH_3OH	1.70	5.6	23.3	$C_6H_5NO_2$	4.22	12.9	143.4

Expérimentalement, on vérifie bien que les valeurs de la permittivité dues à la polarisation d'orientation augmentent vers les basses températures dans les composés possédant des phases rotationnelles, tels que les liquides ou les cristaux plastiques (figures 2.17, 3.3 et 3.4). L'effet d'alignement ne dépend pas de l'intensité du champ, car on est toujours dans le cas $\mu E << kT$, comme indiqué au début de ce chapitre : c'est l'énergie thermique, et non le couple exercé par le champ sur les dipôles, qui est le moteur de la réorientation moléculaire. D'autre part, l'alignement produit est d'autant plus stable que la température est basse, la durée de séjour étant plus longue dans les orientations parallèles des dipôles par rapport au champ.

4.1.5 Energie d'induction

Une molécule placée dans un champ E développe un moment induit μ_{ind} proportionnel à sa polarisabilité. L'énergie d'induction de ce dipôle dans le champ est :

$$U = -\int_0^E (\mu_{ind} \cdot dE) = -\int_0^E \alpha E \cdot dE = -\frac{1}{2}\alpha E^2 \tag{4.9}$$

Lorsque le champ inducteur est dû à un *ion* de charge *ze,*

$$E(r) = \frac{ze}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^2}$$

l'énergie d'induction est :

$$U(r) = \frac{-\alpha(ze)^2}{2(4\pi\varepsilon_0\varepsilon)^2 r^4} \tag{4.10}$$

Si le champ inducteur est dû à un *dipôle*, l'expression générale du champ exercé par un dipôle dans une direction faisant un angle θ avec l'axe du dipôle, en un point situé à la distance r du centre du dipôle, est :

$$E(r, \theta) = \frac{\mu[1 + 3\cos^2\theta]^{1/2}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r^3} \tag{4.11}$$

Dans ce cas l'énergie d'induction est :

$$U(r, \theta) = \frac{-\alpha\mu^2(1 + 3\cos^2\theta)}{2(4\pi\varepsilon_0\varepsilon)^2 r^6} \tag{4.12}$$

Cette énergie est attractive pour toutes les orientations. Dans le cas général, l'interaction effective n'aligne pas les molécules comme pouvait le faire une interaction ion-dipôle forte, de sorte que l'énergie d'interaction est la moyenne angulaire de l'expression (4.12) sur toutes les orientations pondérées par leur facteur de Boltzmann, calculée comme précédemment dans la section 3.1.3. Le terme dominant du développement correspond simplement au remplacement de $\cos^2\theta$ par sa valeur moyenne $<\cos^2\theta> = 1/3$ dans l'expression (4.12), soit :

$$<U(r)> = \frac{-\alpha\mu^2}{(4\pi\varepsilon_0\varepsilon)^2 r^6}$$

Si l'interaction est entre *deux dipôles* identiques de moment μ et de polarisabilité α, l'énergie est :

$$<U(r)> = \frac{-2\alpha\mu^2}{(4\pi\varepsilon_0\varepsilon)^2 r^6} \tag{4.13}$$

Cette expression constitue le terme appelé *interaction induite* ou *interaction de Debye* dans l'interaction générale de van der Waals entre deux molécules quelconques.

Il est intéressant de remarquer que cette expression ne dépend pas de kT. Dans le calcul, cela correspond à l'expression (4.12) de l'énergie entrant dans le développement limité de $\exp[- U(r,\theta,\varphi)/kT]$, où le premier terme de développement ne s'annule pas, de sorte que le facteur kT disparaît. Physiquement, c'est une conséquence de la différence des échelles de temps entre la cinétique de rotation thermique du dipôle inducteur et les fluctuations électroniques (ou oscillatoires) rapides de la polarisation induite : la polarisabilité étant supposée isotrope, il n'y a aucune contribution à l'interaction induite qui dépende de la cinétique de rotation, donc de la température. Dans les cas où la polarisabilité est une quantité tensorielle, ce qui correspond au cas général des molécules anisométriques, le moment induit dépend de l'orientation de la molécule polarisable et on se retrouve dans une situation d'interaction moyenne dépendant de la pondération des orientations respectives dans le temps, donc de la température.

4.2. INTERACTIONS ENTRE MOMENTS MOLÉCULAIRES

On peut représenter le champ total exercé par les charges positives des noyaux et les charges négatives des électrons d'une molécule par le champ d'une superposition de multipôles. La figure 4.3 représente les distributions de charges partielles correspondant à des dipôles, des quadrupôles ou des octopôles.

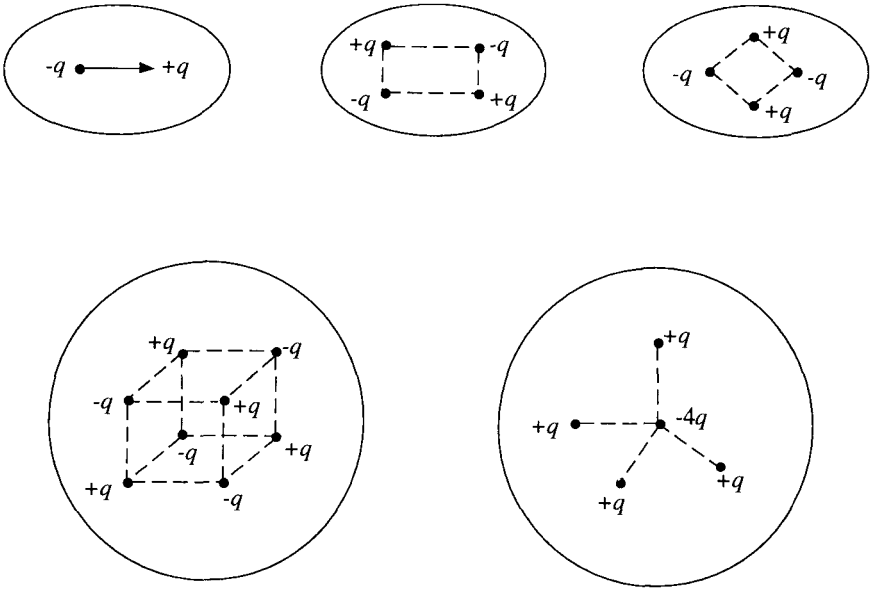


Figure 4.3 : Moments multipolaires : dipôles, quadrupôles, octopôles.

4.2.1. Interactions entre multipôles fixes

L'énergie d'interaction entre moments multipolaires peut être calculée en fonction de la séparation et de l'orientation relative des paires de molécules.

L'intensité des interactions multipolaires suit une hiérarchie d'ordre décroissant pour les premiers termes. Les interactions entre multipôles d'ordre zéro, c'est-à-dire entre charges nettes des ions, dominent largement quand elles existent. Si les molécules ne portent pas de charges mais possèdent des moments dipolaires permanents, l'interaction entre dipôles est un ou deux ordres de grandeur moins intense que la précédente mais elle est encore forte. Si les molécules ne portent ni charge ni dipôle les interactions quadrupolaires sont encore plus faibles, mais demeurent suffisantes pour privilégier certaines orientations mutuelles des molécules et déterminer, par exemple, le réseau de cristallisation en phase solide. Au-delà on trouve encore les interactions octopolaires ou hexadécapolaires. Celles-là jouent des rôles mineurs dans l'énergie de configuration des phases condensées. Toutes ces interactions ont en commun leur forte dépendance angulaire : selon les orientations mutuelles des molécules les interactions multipolaires non seulement changent d'intensité mais de signe, pouvant être soit répulsives soit attractives. De ce point de vue elles entrent en compétition avec les facteurs stériques (les facteurs géométriques moléculaires), pour déterminer les structures d'empilement compact. Les interactions multipolaires entrent en deuxième ligne lorsque les facteurs stériques laissent plusieurs choix de configurations.

Le calcul des interactions entre multipôles est très simple dans son principe, mais il devient vite fastidieux quand le nombre des charges partielles à prendre en compte augmente. Les interactions électrostatiques entre charges partielles sont traitées deux par deux comme des forces coulombiennes et additionnées. Si l'on considère une paire de molécules A et B, on calcule, en chacun des sites porteurs de charges de l'une des molécules, le champ dû à la distribution des charges de l'autre molécule et l'énergie est le produit de ce champ par la charge partielle du site considéré. La figure 4.4 illustre le cas simplifié de deux molécules linéaires A et B inclinées des angles θ_A et θ_B sur l'axe AB, dont les plans forment un angle φ entre eux.

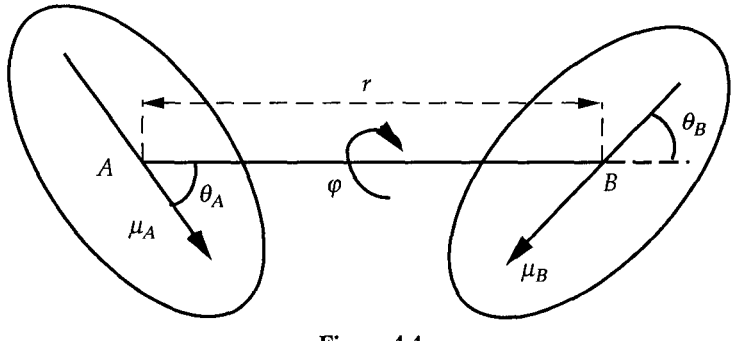


Figure 4.4

En fonction des moments dipolaires μ_A, μ_B et des moments quadrupolaires Θ_A et Θ_B, l'expression de l'énergie est :

$$
\begin{aligned}
U_{AB} = {} & \frac{\mu_A \mu_B}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^3} [\sin\theta_A \sin\theta_B \cos\varphi - 2\cos\theta_A \cos\theta_B] + \\
& \frac{3}{2} \frac{\mu_A \Theta_B}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^4} [\cos\theta_A (3\cos^2\theta_B - 1) 2\sin\theta_A \sin\theta_B \cos\theta_B \cos\varphi] - \\
& \frac{3}{2} \frac{\mu_B \Theta_A}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^4} [\cos\theta_B (3\cos^2\theta_A - 1) (2\sin\theta_A \sin\theta_B \cos\theta_A \cos\varphi)] + \\
& \frac{3}{4} \frac{\theta_A \Theta_B}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^5} [1 - 5\cos^2\theta_A - 5\cos^2\theta_B - 15\cos^2\theta_A \cos^2\theta_B \\
& \qquad + 2 (4\cos\theta_A \cos\theta_B - \sin\theta_A \sin\theta_B \varphi^2)]
\end{aligned}
\tag{4.14}
$$

Le terme dipolaire est en $1/r^3$, c'est une interaction à longue portée mais sensiblement plus faible que dans les cas ion-ion et ion-dipôle, et on voit que l'attraction est maximum pour des dipôles alignés :

$$
U_{AB}(r, 0, 0, \varphi) = -2 \frac{\mu_A \mu_B}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^3} \tag{4.15}
$$

On peut évaluer simplement un ordre de grandeur de cette énergie maximum en appliquant la relation (4.15) au cas limite de deux molécules H_2O en contact dans le vide, leurs dipôles interagissant à une séparation d'un diamètre moléculaire. Soit, avec d = 2.8 Å et μ = 1.85 D :

$$
U_{H_2O}(d, 0, 0, \varphi) = -2 \frac{(1.85 \times 3.336.10^{-30})^2}{4\pi(8.854.10^{-12}) \times (2.8.10^{-10})^3} = 7.5 \text{ kT}
$$

avec $kT = 4.14.10^{-21}$ J à 300 K.

Le même calcul montre que la séparation pour laquelle l'interaction dans le vide entre deux molécules H_2O devient égale à kT est d'environ 5.6 Å, soit deux diamètres moléculaires.

On voit que seules les molécules très polaires sont assez fortement liées par leur interaction dipôle-dipôle pour provoquer des effets d'alignement et que, à moment dipolaire comparable, les molécules de plus petite taille auront des couplages dipolaires plus forts. La figure 4.5 illustre les trois configurations limites dans lesquelles les interactions dipolaires peuvent être soit attractives, soit nulles, soit répulsives.

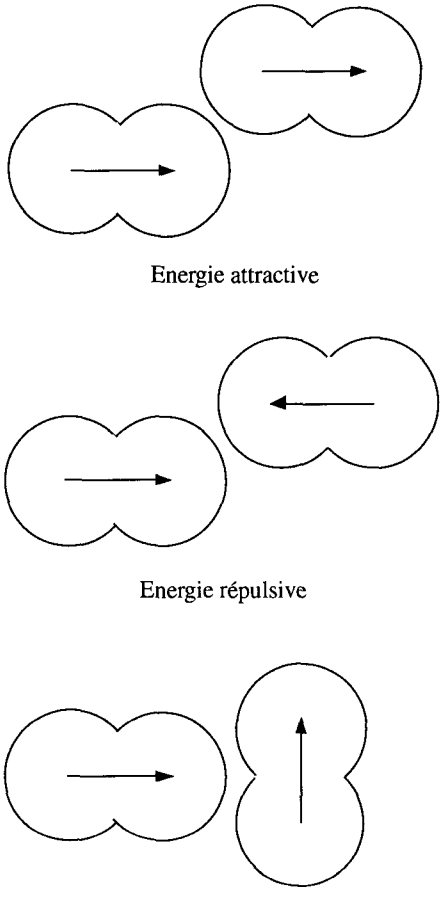


Figure 4.5 : Interactions dipolaires.

4.2.2. Interactions entre multipôles en rotation

Lorsque l'énergie d'interaction dipôle-dipôle devient proche de kT ou inférieure, les molécules entourant un dipôle fixe déterminé passent la majorité du temps en rotation thermique naturelle. C'est le cas le plus fréquent, celui rencontré dans les liquides simples constitués de molécules petites, pas trop anisotropes et n'ayant pas d'interactions spécifiques dominantes telles que association, ionisation ou interactions dipolaires fortes. C'est également le cas en phase solide pour les cristaux plastiques dont les molécules sont en état de rotation rapide, aussi rapide que dans la phase liquide.

Si on fait la moyenne des interactions entre un dipôle central et chacun des dipôles environnants sur toutes les orientations traitées de manière équiprobable, l'énergie résultante est nulle. De même pour les autres interactions électrostatiques dipôle-quadrupôle, quadrupôle-quadrupôle, ou autres multi-polaires. Cependant, dans la réalité, les positions relatives entre molécules polaires voisines ne sont pas équiprobables puisque l'énergie d'interaction dépend fortement de l'orientation, et statistiquement les énergies les plus basses sont les plus favorisées. On peut calculer le potentiel angulaire moyen entre deux dipôles en rotation en pondérant les orientations dipolaires par une loi de Boltzmann comme on l'a fait précédemment pour les dipôles au voisinage d'un ion (section 3.1.3). On avait obtenu pour l'énergie moyenne :

$$< U(r) > = \frac{1}{4\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\left[U(r, \theta, \varphi) - \frac{U(r, \theta, \varphi)^2}{2kT} + \ldots\right]\sin\theta d\theta d\varphi$$

On remplace maintenant $U(r,\theta,\varphi)$ par l'expression de l'interaction dipôle-dipôle donnée par le premier terme de (4.14) et on obtient pour la valeur moyenne l'expression dite de *Keesom* :

$$< U(r) >_{\mu\mu} = \frac{-2\mu_A^2\mu_B^2}{3(4\pi\varepsilon_0\varepsilon)^2 kTr^6} \tag{4.16}$$

C'est un deuxième terme intervenant dans l'interaction totale de van der Waals, souvent appelé *interaction orientationnelle.*

De la même manière on peut calculer des moyennes pondérées pour les énergies d'interaction dipôle-quadrupôle et quadrupôle-quadrupôle, à partir des termes correspondants de l'expression (4.14), et on obtient :

$$< U(r) >_{\mu\theta} = -\frac{\mu_A^2\Theta_B^2 + \mu_B^2\Theta_A^2}{(4\pi\varepsilon_0\varepsilon)^2 kTr^8} \tag{4.17}$$

$$< U(r) >_{\theta\theta} = -\frac{14\Theta_A^2\Theta_B^2}{5(4\pi\varepsilon_0\varepsilon)^2 kTr^{10}} \tag{4.18}$$

Dans tous les cas les énergies sont négatives, inversement proportionnelles à la température, et décroissantes selon une puissance de r qui est le carré de celle correspondant aux interactions entre orientations fixes.

Les conditions pratiques d'application des relations (4.16) à (4.18) appellent deux remarques :

1. Il y a une condition implicite dans le calcul des moyennes correspondant à ces expressions : la validité du développement en série de exp $[U(r,\theta,\varphi)/kT]$ exige

que l'énergie $U(r,\theta,\varphi)$ soit inférieure à kT, ce qui entraîne pour l'interaction dipôle-dipôle la condition :

$$kT > \frac{\mu_A \mu_B}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon r^3}$$

2. Ces relations ont été établies à partir de l'expression du champ dans un continuum de permittivité relative ε. La validité du concept de continuum comporte la même restriction que dans le cas de la solvatation ionique, l'effet d'alignement pouvant modifier la permittivité au voisinage d'un champ très intense, un cas cependant plus rare pour les dipôles que pour les ions.

4.3. COUPLAGE ENTRE LE CHAMP ÉLECTROMAGNÉTIQUE ET LES MILIEUX POLAIRES

Les molécules porteuses de moments dipolaires permanents permettent d'accéder à une information très précise sur la structure et la dynamique dans les milieux condensés. En effet les moments dipolaires apportent un étiquetage orientationnel aux molécules, rendant leur dynamique angulaire accessible par couplage avec un champ électromagnétique appliqué de l'extérieur. En faisant varier à volonté la fréquence de ce champ on peut ainsi suivre les molécules dans leurs mouvements angulaires d'oscillation ou de rotation au sein du milieu et expérimenter sur ce milieu en fonction de la température, de la densité, de la constitution, de la dilution ou de diverses forces appliquées de l'extérieur. Le couplage est d'autant plus sensible que la polarisibilité orientationnelle est élevée, c'est pourquoi les molécules portant un fort moment dipolaire sont les plus appropriées, tant en phase homogène qu'en solution.

C'est généralement en phase liquide que la dynamique rotationnelle est la plus libre et la plus déterminante pour les propriétés importantes du milieu : fluidité, diffusion des espèces dissoutes et des réactifs chimiques ou biologiques. La gamme des échelles de temps de la dynamique y est très étendue, sur une douzaine de décades en fréquence. De ce fait il y a une assez grande variété de méthodes expérimentales en usage, dont l'utilisation complémentaire permet de vérifier l'information sur la dynamique provenant de divers effets moléculaires. Si l'on s'adresse à la seule étude de la dynamique, laissant de côté les mesures de structure, on peut distinguer deux grandes catégories d'effets moléculaires : ceux provenant d'interactions intramoléculaires (liaisons chimiques) et ceux dus aux interactions intermoléculaires (liaisons physiques). Les divers mouvements moléculaires de translation et de rotation dans le milieu appartiennent à la deuxième catégorie, dont la figure 4.6 illustre quelques exemples. Certaines des méthodes figurant sur ce schéma sont des mesures directes des déplacements moléculaires (spectroscopies femtosecondes, infrarouge lointain, d'absorption dipolaire, de

diffusion Rayleigh, de diffusion inélastique des neutrons), tandis que d'autres méthodes reflètent indirectement la dynamique moléculaire à travers des modifications de la forme des bandes spectroscopiques associées aux vibrations intramoléculaires (diffusion Raman, absorption en moyen et proche infrarouge).

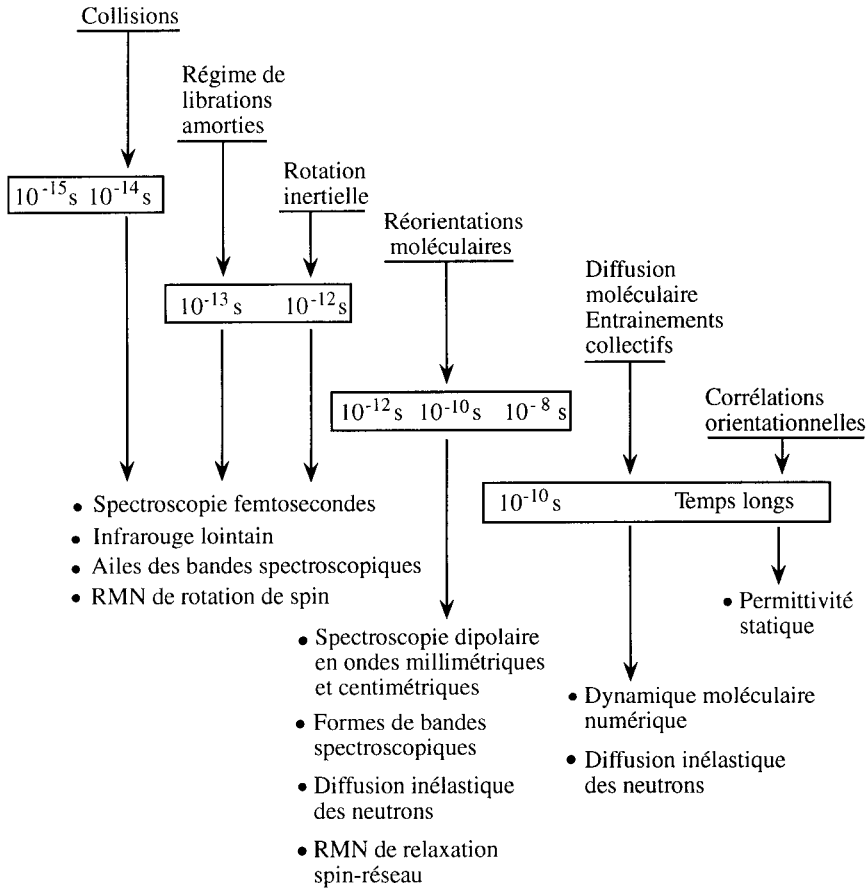


Figure 4.6 : Mouvements moléculaires : échelles de temps et méthodes d'études.

La méthode faisant appel directement au couplage entre le champ électromagnétique et les moments dipolaires moléculaires est la spectroscopie d'absorption dipolaire qui couvre pratiquement tout le spectre jusqu'à la chute du massif d'absorption librationnelle dans l'infrarouge lointain, dont la limite supérieure est vers 3.10^{13} Hz, c'est-à-dire 1 000 cm^{-1}, ou encore 10 μm en longueurs d'onde. La figure 7.17 montre un tel massif dans le cas de l'eau liquide, pour laquelle les modes de libration sont exceptionnellement intenses et de hautes fréquences.

Le principe des mesures est extrêmement simple. La quantité étudiée est la susceptibilité diélectrique :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$$

dont les deux composantes varient en fonction de la fréquence ω du champ périodique appliqué, $E = E_0 e^{i\omega t}$.

Ce sont les projections des moments dipolaires selon la direction instantanée du champ électrique qui déterminent les valeurs de la partie réelle ε', l'analogue de l'indice en optique classique, et de la partie imaginaire ε'' correspondant à la dissipation d'énergie par les processus de friction accompagnant les rotations moléculaires. Lorsque les moments dipolaires se retrouvent alignés dans la direction du champ, ce qui est le cas si le champ appliqué a une fréquence basse par rapport au temps naturel de rotation des molécules, la composante imaginaire est nulle et la composante réelle a une valeur ε_S, constante diélectrique statique du composé. A l'opposé, quand la fréquence du champ électrique est beaucoup plus élevée que la fréquence propre de réorientation des dipôles, la composante imaginaire est nulle à nouveau et la composante réelle a la valeur basse ε_∞, correspondant à des orientations aléatoires des dipôles par rapport à la direction du champ. Cette permittivité à fréquence infinie joue un rôle important dans les nombreuses théories où on assimile le solvant à un continuum diélectrique. Entre ces deux extrêmes du spectre de fréquences les valeurs de la susceptibilité sont déterminées par la fonction réponse caractérisant le composé, c'est-à-dire par la dynamique moléculaire propre du composé étudié.

Dans les cas les plus répandus, les fonctions réponses sont des exponentielles du type $e^{-t/\tau}$ ou des superpositions d'exponentielles. Les deux composantes de la susceptibilité sont alors :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \qquad \varepsilon'' = \omega\tau\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}$$

La constante de temps τ de la fonction réponse est dite « temps de relaxation ». Son interprétation physique est le temps τ après lequel la polarisation a décru de moitié par rapport à sa valeur initiale si on annule au temps $t = 0$ le champ électrique appliqué à l'échantillon.

Pour être précises et permettre de remonter aux fonctions de corrélations des variables dynamiques, les mesures de susceptibilité doivent s'étendre sur tout le domaine de fréquences du champ électromagnétique couplant avec les mouvements moléculaires, jusqu'au-delà des bandes de libration mesurées dans l'infrarouge lointain. Cette technique expérimentale est d'autant plus « pure » que les moments dipolaires permanents sont élevés, car alors l'absorption due à leur dynamique domine largement les contributions venant des moments induits. Dans ces conditions la susceptibilité incorpore des données structurales et temporelles

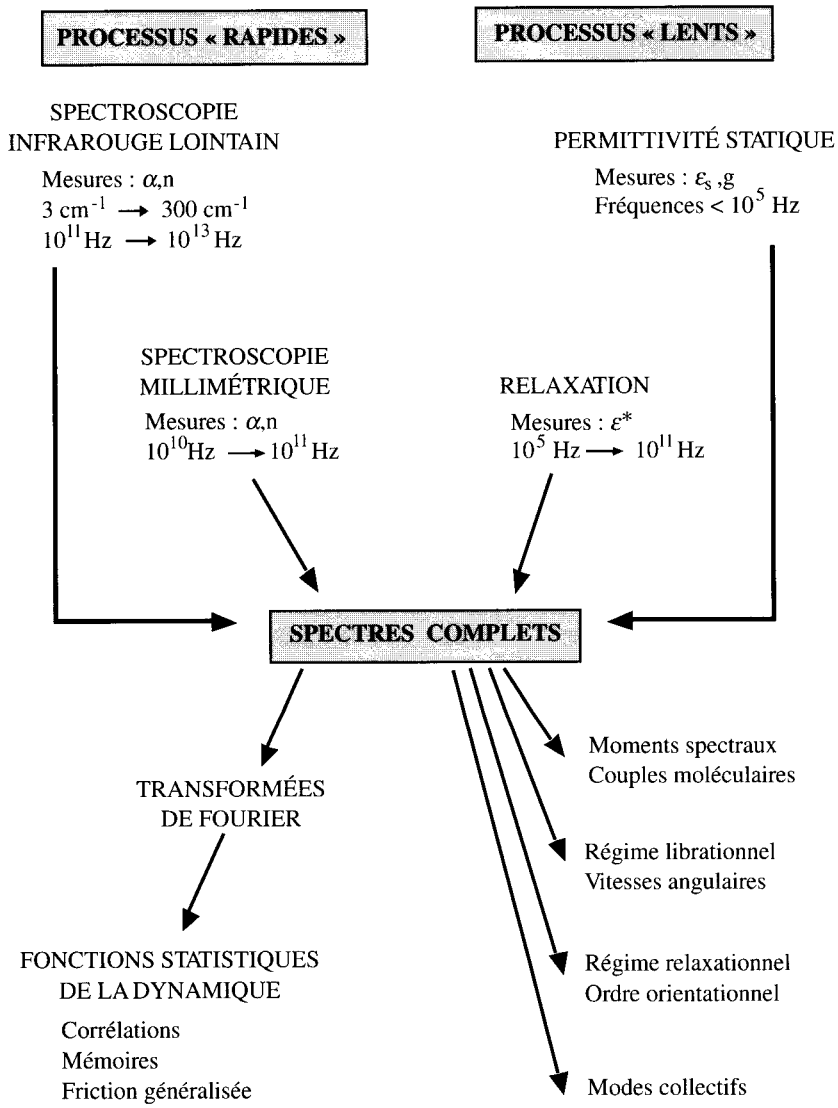


Figure 4.7 : Dynamique rotationnelle d'après la spectroscopie d'absorption dipolaire.

corespondant aux orientations, aux vitesses, et aux couples moléculaires. La figure 4.7 schématise les différents domaines spectroscopiques des mesures et les principaux paramètres et régimes dynamiques auxquels elles donnent accès. Les fonctions statistiques (fonctions de corrélations et fonctions mémoires) sont obtenues par transformée de Fourier des spectres complets (chapitre 5). Ces fonctions sont très intéressantes à trois égards : elles apportent l'information sur la structure temporelle de la dynamique, elles sont le meilleur point de rencontre entre les

résultats expérimentaux et les modélisations théoriques et numériques, et elles entrent comme coefficients dépendant du temps, ou coefficients « généralisés », dans la description des phénomènes de transport et des effets de solvants dans les cinétiques de réactions chimiques et biologiques.

On reconnaît sur la figure 4.7 une séparation autour de 10^{11} Hz entre les phénomènes oscillatoires, de nature résonnante, notés processus *rapides* et les phénomènes relaxationnels, de nature statistique, notés processus *lents*, correspondant à la distinction déjà établie entre les polarisabilités aux hautes fréquences et aux basses fréquences.

En phase liquide, l'ensemble des méthodes d'étude de la dynamique intermoléculaire montre l'existence d'une cascade de processus, superposés aux différentes échelles de temps et interdépendants. Dans le cas des mouvements rotationnels, cette organisation de la dynamique est représentée sur la figure 4.8. L'énergie thermique agit par des successions d'impulsions collisionnelles entre les molécules, se transférant ainsi mutuellement leurs moments angulaires ou linéaires. Le caractère organisé du milieu joue dès ces impulsions initiales du mouvement : dès 10^{-14} - 10^{-13} s les collisions à trois ou quatre corps reflètent la symétrie de la structure locale par les conditions imposées au module et à la direction des moments angulaires ou linéaires transférés. C'est dans ce sens que les forces instantanées m_{υ} et les couples instantanés I_{ω} sont des facteurs corrélants, capables d'instaurer un régime cohérent d'oscillations (υ est la vitesse linéaire, ω la vitesse angulaire, m et I sont la masse et l'inertie moléculaires). Dans la phase liquide, cependant, ces oscillations sont assez vite amorties par les fluctuations de structure. Les mouvements de plus grande amplitude sont des translations de un à quelques diamètres moléculaires et des rotations de plusieurs dizaines de degrés. Ces déplacements sont ceux-là mêmes qui entrent dans les mécanismes de relaxation, c'est-à-dire de retour à l'équilibre du milieu après une perturbation ayant modifé les positions ou les orientations. Vers les temps plus longs, l'existence de modes lents collectifs se manifeste par une longue persistance dans le temps des valeurs initiales des vitesses de translation, créant un régime hydrodynamique de type tourbillonnaire. Physiquement, on peut dire que l'énergie transmise lors des recollisions successives se dissipe sous forme de moment transmis aux mouvements moléculaires lents, eux-mêmes d'autant plus étendus dans le temps que les fluctuations sont plus cohérentes. Finalement, les courants hydrodynamiques eux-mêmes couplent encore avec les oscillations de haute fréquence des molécules qu'ils déplacent, par l'intermédiaire du coefficent de friction entre les molécules et leur milieu environnant. Ce concept, un peu abstrait, apparaît plus clairement grâce à l'analyse de la dynamique dans le domaine temporel qui peut être effectuée dans le formalisme des fonctions mémoires.

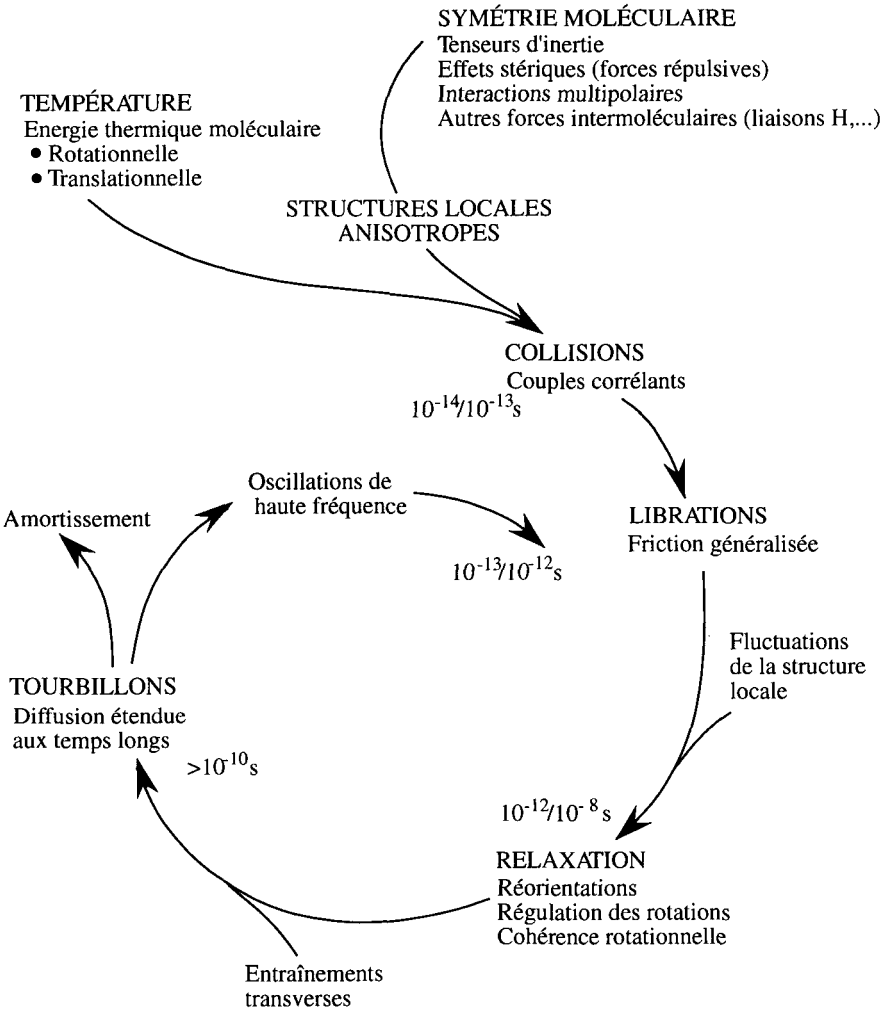


Figure 4.8 : Interdépendance des mouvements moléculaires en phase liquide.

4.4. BIBLIOGRAPHIE

Polarisabilité

FROHLICH H., *Theory of Dielectrics,* Oxford University Press, 1949

BOTTCHER C.J.F. et BORDEWIJK, *Theory of Electric Polarization,* Elsevier, 1980

CHANTRY G.W., *Long Wave Optics,* Academic Press, 1984

SCAIFE B.K.P., *Complex Permittivity,* English Universities Press, 1971

Dynamique rotationnelle

BARNES A.J., ORVILLE-THOMAS W.J. et YARWOOD J., *Molecular Liquids Dynamics and Interactions,* D. Reidel, 1984

FARADAY SYMPOSIUM N° 11, *Newer Aspects of Molecular Relaxation Processes,* Chemical Society, Londres, 1977

DUPUY J. et DIANOUX A., *Microscopic Structure and Dynamics of Liquids,* Plenum Press, 1978

MADDEN P. et KIVELSON D., « A Consistent Molecular Treatment of Dielectric Phenomena », *Advances in Chemical Physics,* John Wiley & Sons, 1984

COLE R.H., « Dielectrics in Physical Chemistry », *Annual Review of Physical Chemistry,* 1989

BAGCHI B. et CHANDRA A., « Collective Orientational Relaxation in Dense Dipolar Liquids », *Advances in Chemical Physics,* John Wiley & Sons, 1991

CHAPITRE 5

Forces de dispersion. Liquides moléculaires

Par un paradoxe du langage scientifique, les forces dites « de dispersion » sont au contraire celles qui nous tiennent ensemble, celles qui assurent la cohésion dans la matière en collant les molécules les unes contre les autres. Qui plus est, ce processus est interactif : c'est la relation même entre plusieurs molécules qui développe leur cohésion tandis qu'une molécule isolée ne peut pas exercer par elle-même de force de dispersion ; il lui faut pour cela se mettre en phase avec au moins une autre partenaire. Lorsque cette conjoncture se produit, par exemple dans un gaz où quelques molécules s'accrètent pour former un petit multimère, celui-ci constitue une « molécule de van der Waals », autre paradoxe de langage car l'illustre scientifique hollandais ne s'est jamais intéressé à ces espèces dont il ne soupçonnait même pas l'existence.

Les forces de dispersion sont les plus importantes parmi toutes les interactions attractives, par leur universalité. Ce sont le plus souvent les forces dominantes et elles existent entre tous les atomes et molécules quels qu'ils soient, chargés ou neutres, polaires ou apolaires. Leur origine est bien connue mais plusieurs de leurs effets spécifiques sont encore très difficiles à mesurer et à exprimer sous une forme mathématique simple : ainsi leur additivité à plusieurs corps, les effets de milieu où interviennent les polarisabilités dépendant de la fréquence et les effets de surfaces ou d'interfaces, propagés de proche en proche jusqu'à plusieurs centaines de diamètres moléculaires dans un liquide tel que l'eau. Ces difficultés viennent de l'origine même des forces de dispersion qui procèdent de la polarisation instantanée d'une molécule par ses plus proches voisines, entraînant des corrélations intermoléculaires entre les fluctuations de densité électronique. L'échelle des temps impliquée étant celle des déplacements électroniques sur les orbites moléculaires, le traitement des interactions qui en résultent est nécessairement quantique. Le domaine de fréquences de ces déplacements est le même que celui des polarisabilités électroniques, lesquelles interviennent donc naturellement dans l'expression des forces de dispersion. La dénomination même de *dispersion* est un rappel du domaine optique correspondant aux transitions électroniques qui se produisent dans cette région du spectre électromagnétique.

Historiquement, c'est principalement à partir de l'étude des liquides que les forces attractives ont été observées et mesurées jusqu'à parvenir par étapes, au début de ce siècle, à l'expression générale en $1/r^6$ des forces de van der Waals regroupant les trois termes de dispersion, orientation et induction. En retour, la prise en compte de ces forces est entrée dans la description théorique des phases liquides et celle-ci approfondit maintenant plusieurs domaines de recherche tels que les trois cités plus haut : l'additivité, les effets de milieu et les interactions à longue portée.

Dans ce chapitre seront abordées successivement l'origine des forces de dispersion et leur expression au premier ordre, puis leur prise en compte dans l'équation d'état des liquides moléculaires. Ni les effets de milieu ni les forces de surfaces à longue portée (Lifshitz-van der Waals) ne seront abordés car leurs traitements font appel à l'électrodynamique quantique et peuvent être trouvés dans des ouvrages et articles de revue spécialisés (*cf.* bibliographie). C'est la description des liquides moléculaires qui fournira ici l'illustration du rôle des forces dans la matière condensée. Le schéma de la figure 1.1 montrait comment l'état liquide, le plus récemment et le plus incomplètement connu, se caractérise par l'interdépendance entre les structures spatiales et les structures temporelles. Après avoir introduit les fonctions de distributions radiales, caractérisant la structure spatiale, on présentera les fonctions de corrélations temporelles qui décrivent la mobilité moléculaire translationnelle et rotationnelle. Ces fonctions sont accessibles expérimentalement, théoriquement et par modélisation et constituent de ce fait un point de rencontre naturel entre ces trois approches.

5.1. ORIGINE ET EXPRESSION DE L'ÉNERGIE DE DISPERSION

Après avoir calculé l'énergie d'interaction entre des dipôles permanents et induits (Debye, 1920), puis entre des dipôles permanents en rotation thermique (Keesom, 1921), le calcul de l'énergie due aux interactions entre dipôles induits de très courte durée de vie, supposés se former spontanément dans les molécules neutres non polaires (les atomes de gaz rare par exemple), pouvait paraître *a priori* d'importance secondaire. Or le résultat inattendu de ce calcul, initié par Wang en 1927 et systématisé par Eisenschitz et London en 1930, est une énergie d'interaction très généralement dominante par rapport aux deux premières (sauf pour l'eau). Le tableau 1.1 montrait les contributions respectives de ces trois interactions attractives pour quelques liquides simples.

Le mécanisme moléculaire à l'origine de l'interaction de dispersion comprend trois composantes : la création d'un *dipôle instantané* dans une molécule (ou un atome) quelconque, par fluctuation de la densité électronique autour du noyau, la création de *moments dipolaires induits* dans le champ de ce dipôle instantané dans les molécules voisines, l'interaction entre les nouveaux dipôles induits et le dipôle instantané d'origine. Pour des petites molécules et dans un rayon de proche

voisinage ces trois composantes de l'interaction sont simultanées, le délai produit par les allers-retours du champ électromagnétique à la vitesse de la lumière étant négligeable. Par contre ce n'est plus le cas pour des molécules éloignées possédant un grand nombre d'atomes (biomolécules, polymères) pour lesquelles la durée du trajet du champ dans le milieu produit un effet de retard modifiant l'interaction : le temps que le champ induit retourne au dipôle d'origine, la configuration de celui-ci a déjà changé.

Par nature l'interaction de dispersion est quantique, les coordonnées des électrons sur leurs orbites étant indiscernables. Le traitement complet de l'interaction s'effectue en électrodynamique quantique, dont le formalisme mathématique, assez évolué, demande une certaine initiation. Cependant on peut obtenir une très bonne description qualitative à partir d'un modèle simple en considérant l'interaction entre deux atomes de Bohr où l'électron orbite autour du proton avec une fréquence de parcours ν. Dans un calcul simplifié, dit modèle de Drude à une dimension, on représentera d'abord chaque atome par deux charges, $+Q$ et $-Q$, en supposant les charges positives fixées à l'emplacement des noyaux, tandis que les charges négatives effectuent des oscillations de translation sur l'axe joignant les deux noyaux, de part et d'autre des sites $+Q$, avec une fréquence ν.

Si les déplacements instantanés des charges dans les atomes A et B sont x_A et x_B, à chaque instant t les atomes ont des moments dipolaires instantanés $\mu_A = Q\,x_A(t)$ et $\mu_B = Q\,x_B(t)$, les moments moyens restant nuls. Chaque atome se comporte comme un oscillateur harmonique pour lequel la force de rappel F est proportionnelle à l'élongation x avec une constante de force k :

$$F = -kx = m\frac{d^2x}{dt^2}$$

d'où

$$x(t) = C \sin \omega t, \quad \text{avec} \quad \omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

m étant la masse de la charge oscillante.

Lorsque les atomes sont assez éloignés les deux oscillateurs sont indépendants, et l'équation de Schrödinger pour chaque atome s'écrit :

$$\frac{1}{m}\frac{\partial^2\Psi}{dx_A^2} + \frac{8\pi^2}{h^2}\left[E_A - \frac{1}{2}kx_A^2\right]\Psi = 0$$

Les valeurs propres de l'équation pour les atomes A et B sont :

$$E_A = \left(n_A + \frac{1}{2}\right)h\nu, \quad E_B = \left(n_B + \frac{1}{2}\right)h\nu$$

L'état d'énergie le plus bas pour les deux atomes correspond à $n = 0$, et l'énergie totale du système est alors :

$$E(\infty) = E_A + E_B = h\nu$$

Pour des séparations plus faibles r, encore grandes par rapport aux dimensions moléculaires et à l'amplitude des vibrations, il apparaît un terme supplémentaire de couplage entre les deux oscillateurs, dû à l'énergie électrostatique entre les dipôles. L'équation de Schrödinger pour le système de deux atomes devient alors :

$$\frac{1}{m}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_A^2} + \frac{1}{m}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_B^2} + \frac{1}{m}\frac{8\pi^2}{h^2}\left[E - \frac{1}{2}kx_A^2 - \frac{1}{2}kx_B^2 - \frac{2x_A x_B Q^2}{(4\pi\varepsilon_0)\,2^3}\right]\Psi = 0$$

L'effet du terme supplémentaire est de modifier les fréquences d'oscillation, et par suite l'énergie, d'une valeur dépendant de la séparation r. En faisant un changement de variables on réécrit l'équation de manière à faire apparaître la forme des solutions. On pose :

$$X_1 = \frac{x_A + x_B}{\sqrt{2}}, \qquad X_2 = \frac{x_A - x_B}{\sqrt{2}}$$

D'où l'équation :

$$\frac{1}{m}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m}\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_2^2} + \frac{8\pi^2}{h^2}\left[E - \frac{1}{2}k_1 X_1^2 - k_2 X_2^2\right]\Psi = 0$$

avec

$$k_1 = k - \frac{2Q^2}{4\pi\varepsilon_0 r^3}, \qquad k_2 = k + \frac{2Q^2}{4\pi\varepsilon_0 r^3}$$

La nouvelle équation prend ainsi la forme correspondant à deux oscillateurs harmoniques indépendants ayant des constantes de forces modifiées.

Les fréquences correspondantes sont maintenant :

$$\nu_1 = \nu\sqrt{1 - \frac{2Q^2/4\pi\varepsilon_0 r^3}{k}}, \qquad \nu_2 = \nu\sqrt{1 + \frac{2Q^2/4\pi\varepsilon_0 r^3}{k}}$$

L'énergie la plus basse du système devient :

$$E(r) = \frac{1}{2}h(\nu_1 + \nu_2)$$

En faisant un développement limité pour ν_1 et ν_2, on obtient :

$$E(r) = h\nu - \frac{Q^4 h\nu}{2(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6 k^2}$$

de sorte que l'énergie d'interaction est :

$$U(r) = E(r) - E(\infty) = \frac{-Q^4 h\nu}{2(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6 k^2}$$

On remplace maintenant la constante de force k par son expression en fonction de la polarisabilité électronique α_0, obtenue à partir de la force électrostatique entre les charges $+Q$ et $-Q$ de chaque atome :

$$F = -\frac{Q^2 x}{4\pi\varepsilon_0 x_3} \simeq -\frac{Q^2}{\alpha_0} x = -kx \quad \text{d'où} \quad k = \frac{Q^2}{\alpha_0}$$

et

$$U(r) = \frac{-\alpha_0^2 h\nu}{2(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6}$$

C'est l'expression de l'énergie de dispersion correspondant à l'interaction électrostatique entre les dipôles instantanés de deux atomes ou molécules, calculée ici dans l'approximation d'un modèle à une dimension. En généralisant le même modèle à un calcul plus complet prenant en compte les trois dimensions *x, y, z* des deux oscillateurs, on trouve :

$$U(r)_{disp} = \frac{-3\alpha_0^2 h\nu}{4(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} \tag{5.1}$$

expression de l'énergie de dispersion, dite de *London.*

Dans le calcul de *U(r)* on prendra pour la valeur de $h\nu$ l'énergie d'ionisation de l'atome ou de la molécule, *I*, de sorte que :

$$U(r)_{disp} = \frac{-3\alpha_0^2 I}{4(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} \tag{5.2}$$

et pour deux atomes distincts :

$$U(r) = \frac{-3}{2} \frac{\alpha_{01}\alpha_{02}}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} \frac{h\nu_1\nu_2}{(\nu_1 + \nu_2)} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_{01}\alpha_{02}}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} \frac{I_1 I_2}{(I_1 + I_2)} \tag{5.3}$$

Le calcul complet pour des molécules comprenant plusieurs électrons dans la couche de valence conduit à des expressions plus lourdes, particulièrement si l'on tient compte des polarisabilités différentes de toutes les espèces en présence dans un milieu tel qu'une solution. En outre, aux termes d'origine dipolaire en $1/r^6$, s'ajoutent des termes d'ordre supérieur en $1/r^8$ et $1/r^{10}$ si l'on prend en compte les interactions du type dipôle-quadrupôles instantanés et quarupôle-quadrupôles instantanés. Cependant l'expression (5.3) permet des premières évaluations fiables de l'interaction de paires, en général légèrement inférieures aux valeurs plus exactes. Ce calcul simple montre bien que si l'origine des moments instantanés est quantique, l'énergie d'interaction correspondante reste essentiellement électrostatique.

L'utilisation en phase condensée des expressions de l'interaction de paires pose le problème de l'additivité de ces interactions dans la mesure où les fluctuations des charges dans chacune des molécules se réajustent en réponse à l'entrée de toute nouvelle molécule dans leur champ de forces. De sorte que la mise en phase des fluctuations entre molécules voisines dépend de leur nombre et de leur disposition relative. Si l'on considère une paire de molécules dont les dipôles sont en interaction, l'approche d'une troisième molécule selon l'axe d'oscillation des dipôles renforce la corrélation entre toutes les molécules, de sorte que l'interaction à trois corps sera supérieure à la somme des interactions à deux corps. Par contre si la troisième molécule approche perpendiculairement à l'axe d'oscillation de la première paire de molécules, leur corrélation mutuelle sera affaiblie et l'interaction à trois corps sera inférieure à la somme des interactions à deux corps. La différence par excès ou par défaut entre l'énergie d'interaction en phase condensée et la somme des énergies de paires est souvent de l'ordre de 10 à 30 %. Une assez bonne évaluation en est donnée par la correction à trois corps de Axilrod et Teller. Si les positions respectives de trois molécules A, B, C sont définies par leurs distances r_{AB}, r_{BC}, r_{AC} et leurs angles aux sommets θ_A, θ_B, θ_C, la différence entre l'énergie d'interaction à trois corps U_{ABC} et la somme des énergies d'interactions de paires est :

$$\Delta U = U_{ABC} - (U_{AB} + U_{BC} + U_{AC}) = A \frac{3\cos\theta_A \cos\theta_B \cos\theta_C + 1}{(r_{AB} r_{BC} r_{AC})^3} \quad (5.4)$$

Lorsque les trois molécules sont identiques, le facteur A s'exprime en fonction de leur polarisabilité électronique par la relation :

$$A = -\frac{9\alpha^3 h\nu}{16\,(4\pi\varepsilon_0)^3} \quad (5.5)$$

5.2. ÉQUATION D'ÉTAT DES LIQUIDES MOLÉCULAIRES

Les interactions de dispersion (5.3) jointes à celles d'induction (4.13) et d'orientation (4.15) sont désignées collectivement *interactions de van der Waals* et on les regroupe généralement dans un terme attractif en C/r^6, où le coefficient C est la somme des trois contributions. Pour deux molécules de polarisabilités α_A et α_B et de moments dipolaires permanents μ_A et μ_B, l'énergie d'interaction de van der Waals est :

$$U(r) = -\frac{C}{r^6} = -\frac{(C_{ind} + C_{or} + C_{disp})}{r^6}$$

$$= -\left[(\mu_A^2 \alpha_A + \mu_B^2 \alpha_B) + \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{3kT} + \frac{3\alpha_A \alpha_B h \nu_{AB}}{2(\nu_A + \nu_B)} \right] \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2 r^6} \qquad (5.6)$$

La dénomination de cette interaction vient de celle de l'équation d'état des fluides due à van der Waals, dans laquelle les interactions moléculaires dépendent du carré de la densité numérique $\rho = N/V$, donc de $1/r^6$. Le coefficient du terme en r^{-6} est longtemps resté empirique avant d'être identifié comme la somme des trois contributions moléculaires attractives de la relation (5.6). L'équation d'état de van der Waals peut elle-même se déduire des théories générales de perturbations de l'état liquide, introduites un peu plus loin dans la section 5.2.2.

5.2.1. Relation du viriel

On peut obtenir une relation exacte entre la pression d'un fluide, le volume qu'il occupe, sa température et les interactions mutuelles entre molécules du fluide. Ce dernier terme s'obtient en multipliant les forces intermoléculaires par les distances séparant les molécules dans le fluide, liquide ou gaz, puis en sommant ce produit pour toutes les paires du système et en prenant la valeur moyenne de cette somme. Le calcul procède comme suit.

Prenons l'exemple d'un fluide composé de molécules sphériques (par exemple des molécules de gaz rares), de masse m, contenues dans une boîte cubique de côté l. Au cours de leurs déplacements thermiques les molécules se trouvent soumises aux forces f_i exercées par toutes les autres et à proximité immédiate des parois aux forces de réaction g_i. La force totale $F_i = f_i + g_i$ peut se décomposer selon les directions des trois axes x, y, z parallèles aux côtés du cube, et en prenant l'origine des coordonnées au centre du cube on écrira selon chaque direction :

$$F_{ix} = m\frac{d^2 x_i}{dt^2}, \text{ etc.}$$

En multipliant les deux membres par x_i ,

$$x_i F_{ix} = m x_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = m \frac{d}{dt}\left(x_i \frac{dx_i}{dt} \right) - m \left(\frac{dx_i}{dt} \right)^2$$

ou encore :

$$x_i F_{ix} + m \left(\frac{dx_i}{dt} \right)^2 = \frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left[\frac{d(x_i^2)}{dt} \right]$$

En faisant la somme selon les trois directions,

$$x_i F_{ix} + y_i F_{iy} + z_i F_{iz} + m \vartheta_i^2 = \frac{m}{2} \frac{d}{dt} \left(\frac{dr_i^2}{dt} \right)$$

où $r_i^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2$ et $\vartheta_i^2 = \vartheta_{ix}^2 + \vartheta_{iy}^2 + \vartheta_{iz}^2$, v_i représentant la vitesse de la molécule i.

L'intérêt de cette expression est que la valeur moyenne du membre de droite dans le temps s'annule. Si on fait donc la somme sur toutes les molécules i et que l'on en prend la moyenne dans le temps, on obtient la relation :

$$\langle \Sigma_i (x_i F_{ix} + y_i F_{iy} + z_i F_{iz}) \rangle + \langle \Sigma_i m \vartheta_i^2 \rangle = 0$$

A ce stade on peut séparer les produits $x_i F_{ix}$ en leurs composantes dues aux molécules du fluide (forces f_{ix}) et dues aux parois de la boîte (forces g_{ix}). La force exercée par les parois sur les molécules du fluide est la force de réaction à la pression du fluide, soit $- pl^2$ par paroi, si p est la pression et l^2 la surface de la paroi. Si l'on admet que ces forces de paroi ne s'exercent que sur les molécules au voisinage immédiat de la paroi, donc aux coordonnées ± l/2 selon chacun des axes, la somme $< \Sigma_i x_i g_{ix} + ... >$ se réduit à

$$3 \left[1/2\ l\ (-pl^2) + (-1/2\ l)\ pl^2 \right] = 3\ pl^3 = 3pV,$$

de sorte que l'expression antérieure s'écrit maintenant :

$$\langle \Sigma_i x_i f_{ix} + y_i f_{iy} + z_i f_{iz} \rangle - 3pV = - \langle \Sigma_i m \vartheta_i^2 \rangle$$

Dans le cas où les forces exercées entre deux molécules i et j, $f(r_{ij})$, sont des forces centrales (dirigées respectivement vers les centres des molécules) des considérations simples de géométrie montrent que l'on a des relations du type :

$$x_i f_{ij} + x_j f_{ji} = f(r_{ij}) \frac{(x_i - x_j)^2}{r_{ij}}$$

on peut alors réécrire le premier terme du membre de gauche sous la forme :

$$\langle \Sigma_{paires\ i,j} \frac{f(r_{ij})}{r_{ij}} [(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2] \rangle = \\ = \langle \Sigma_{paires\ i,j} f(r_{ij}) \cdot r_{ij} \rangle .$$

D'autre part, le terme de droite qui représente l'énergie cinétique peut s'écrire :

$$\langle \Sigma_i m v_i^2 \rangle = 3\ NkT .$$

La relation finale, dite théorème du viriel, s'écrit alors :

$$pV = NkT + \frac{1}{3} \langle \Sigma_{paires} f(r_{ij}) \cdot r_{ij} \rangle \tag{5.7}$$

C'est l'équation d'état de tout fluide dont les molécules interagissent selon des forces centrales. Elle est plus souvent utilisée sous une forme légèrement modifiée faisant intervenir le potentiel au lieu de la force et la fonction de distribution radiale au lieu de la distance entre paires.

La fonction de distribution radiale, qui a déjà été définie au paragraphe 3.5.2, est la probabilité de trouver une molécule *i* à la distance *r* de la molécule *j*. L'énergie interne, les fonctions thermodynamiques, et plus généralement toute propriété dépendant statistiquement de la structure des fluides peuvent s'exprimer à l'aide de cette fonction *g(r)*, par ailleurs déductible des mesures de diffraction de rayons X et de neutrons. On peut exprimer le nombre de molécules *n(r)* contenues dans une enveloppe sphérique d'épaisseur *dr* à la distance *r* de la molécule centrale *i* en fonction *de g(r)* et de la densité $\rho = N/V$ du fluide :

$$n(r) = \rho g(r) 4\pi r^2 dr$$

La valeur moyenne des produits $r_{ij} \cdot f(r_{ij})$ pour les molécules *j* contenues dans cette enveloppe est alors :

$$\langle \Sigma r_{ij} f_{ij} \rangle = r f(r)\, \rho g(r)\, 4\pi r^2 dr \\ = r\left(-\frac{dU(r)}{dr}\right) \rho g(r)\, 4\pi r^2 dr$$

La contribution de l'ensemble des molécules autour de *i* s'obtient en prenant la somme de $r = 0$ à $r = \infty$:

$$\langle \Sigma r_{ij} f_{ij} \rangle = -\int_0^\infty \frac{dU(r)}{dr} \rho f(r)\, 4\pi r^3 dr$$

Pour toutes les molécules cette quantité est multipliée par N et divisée par 2, pour tenir compte des paires ayant été comptées deux fois. En substituant dans (5.7) on obtient :

$$pV = NkT - \frac{2\pi N^2}{3V}\int_0^\infty \frac{dU(r)}{dr} g(r)\, r^3 dr \tag{5.8}$$

Sous cette forme, la relation du viriel montre clairement comment les propriétés des fluides (liquides, gaz) dépendent du potentiel intermoléculaire de paires (dominé le plus souvent par les forces de dispersion) et de la structure locale, représentée ici par $g(r)$, laquelle dépend des forces répulsives principalement.

L'énergie interne s'exprime aussi avec les mêmes fonctions. Reprenant une couronne sphérique de molécules j situées à la distance r d'une molécule centrale i, l'énergie potentielle pour chaque paire i, j est $U(r)$, de sorte que l'énergie potentielle correspondant à l'interaction de i avec toutes les molécules de la couronne est $\rho g(r)\, U(r)\, 4\pi r^2 dr$ et l'énergie potentielle totale de i est :

$$U_i = \int_0^\infty \rho g(r)\, 4\pi r^2 U(r)\, dr$$

On obtient la valeur pour le système entier de N molécules en multipliant par N et en divisant par 2, d'où l'énergie interne :

$$U_N = \frac{2\pi N^2}{V}\int_0^\infty U(r)\, g(r)\, r^2 dr \tag{5.9}$$

L'énergie totale est la somme de U_N et de l'énergie cinétique 3/2 NkT :

$$E_N = \frac{3}{2}NkT + \frac{2\pi N^2}{V}\int_0^\infty U(r)\, g(r)\, r^2 dr \tag{5.10}$$

Par les relations thermodynamiques usuelles on a ainsi accès aux propriétés d'équilibre des fluides.

5.2.2. Théories de perturbations

Les théories de perturbations séparent le potentiel intermoléculaire en deux termes : un potentiel *de référence* $U_0(r)$ et un potentiel *de perturbation* $U_1(r)$, avec

$$U(r) = U_0(r) + U_1(r)$$

Le choix doit être fait de manière à pouvoir calculer facilement les propriétés du système de référence par les méthodes habituelles de la mécanique statistique pour un potentiel de paires. Les propriétés du système perturbé s'expriment en

fonction de U_1 (r)et du système de référence. Ainsi l'énergie de configuration d'un système de N molécules s'écrit :

$$U_N = U_N^0 + \frac{2\pi N^2}{V}\int_0^\infty U_1(r)\, g^0(r)\, r^2 dr + \text{termes d'ordre supérieur}$$

où $U^0{}_N$ et $g^0(r)$ sont respectivement l'énergie de configuration d'ordre supérieur et la fonction de distribution radiale du système de référence. La séparation entre $U_0(r)$ et $U_1(r)$ est choisie de manière à minimiser les termes d'ordre supérieur.

La séparation du potentiel total en somme de deux termes se traduit dans la fonction de partition totale du système par une factorisation en un terme de référence et un terme de perturbation :

$$Q_N = Q_N^0 \exp\left(-\beta \langle U^1{}_N \rangle_0\right)$$

La moyenne de $U^1{}_N$ figurant dans l'exponentielle est prise sur le système de référence non perturbé, de sorte que :

$$\langle U^1{}_N \rangle_0 = \frac{2\pi N^2}{V}\int_0^\infty U_1(r)\, g^0(r)\, r^2 dr$$

où $g^0(r)$ est la fonction de distribution radiale du système de référence. Par exemple, la *théorie de van der Waals* revient à prendre pour $g^0(r)$ la fonction de distribution d'un système de sphères dures qui a la forme extrêmement simple :

$$g(r) = 0 \text{ pour } r < \sigma,\ g(r) = 1 \text{ pour } r \geq \sigma$$

où σ est le diamètre de van der Waals des molécules. Avec cette fonction et le choix d'un potentiel $U_1(r)$ purement attractif et additif de paires, la moyenne de $U^1{}_N$ devient :

$$\langle U^1{}_N \rangle_0 = \frac{2\pi N^2}{V}\int_0^\infty U_1(r)\, r^2 dr = -aN\rho$$

avec $\rho = N/V$ et en définissant

$$a = -2\pi\int_0^\infty U_1(r)\, r^2 dr$$

où le signe - garantit que a est un nombre positif, $U_1(r)$ étant toujours négatif.

L'expression générale de la pression en fonction de Q_N est :

$$p = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial V}\right)_{N,T}$$

où la fonction de partition étant ici $Q_N = Q^0{}_N \exp(-\beta aN\rho)$ on peut écrire :

$$p = \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \ln Q_N^0}{\partial V}\right)_{N,T} - a\rho^2 = p_0 - a\rho^2$$

où p_0 représente la pression pour un système non perturbé.

Le choix final dans la théorie de van der Waals est celui d'une représentation simple pour p_0. Ce terme est calculé comme si le système de référence était un gaz parfait de sphères dures occupant un volume restreint qui est défini comme la différence entre le volume total V accessible aux N molécules du système et un volume exclu qui correspond à l'espace occupé par les molécules. On commence par calculer le volume exclu en remarquant que deux molécules ne peuvent pas s'approcher l'une de l'autre à moins d'une distance σ (figure 5.1).

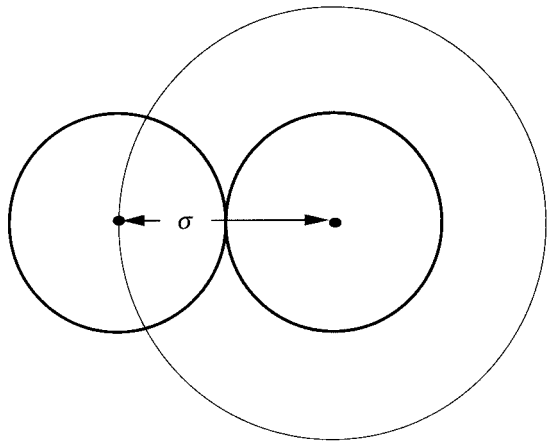


Figure 5.1 : Volume exclu pour les centres de deux sphères dures de diamètre moléclaire σ.

Le volume où ne peuvent pas se trouver à la fois les centres de deux molécules est $(4/3)\pi\sigma^3$, soit par molécule un volume exclu $b = 2\pi/3\ \sigma^3$. Le volume effectif disponible est donc

$$V_{eff} = V - Nb$$

et la pression p_0 est

$$p_0 = \frac{NkT}{V_{eff}} = \frac{NkT}{V - Nb} = \frac{\rho kT}{1 - b\rho}$$

(avec toujours $\rho = N/V$ la densité), d'où l'équation d'état :

$$(p + a\rho^2)\left(\frac{1 - b\rho}{\rho}\right) = kT \qquad (5.11)$$

L'intérêt de retrouver cette équation à partir des théories plus générales de perturbations est de faire apparaître les significations précises des paramètres a et b

vis-à-vis des caractéristiques du potentiel intermoléculaire. Partant du choix de σ et d'une expression du potentiel attractif on peut ainsi calculer les valeurs de a et b et les comparer aux valeurs déduites de l'équation d'état obtenue par mesures expérimentales des quantités p, V (ou ρ) et T.

Les théories plus précises de perturbations diffèrent des hypothèses simplifiées de van der Waals par toute une variété de choix possibles quant aux potentiels de références et de perturbations, aux expressions plus ou moins complètes de la fonction de partition Q_N et aux fonctions de distributions radiales $g(r)$ pouvant inclure des termes à trois corps ou davantage. Ce dernier choix est guidé par les déterminations expérimentales quand on peut en disposer. La figure 5.2 illustre deux séparations possibles du potentiel en composantes de référence et de perturbation.

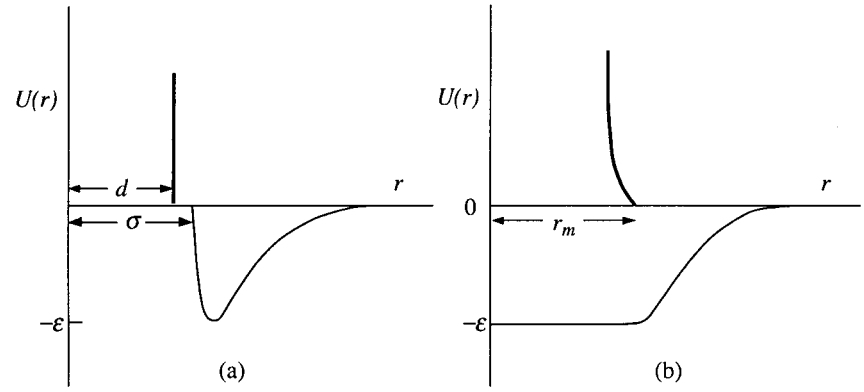


Figure 5.2 : Deux choix de potentiels de perturbations : (a) d est un diamètre de sphères dures $< \sigma$, diamètre moléculaire. Le potentiel de référence, positif, est $U_0(r) = \infty$ pour $r \leq d$, $U_0(r) = 0$ pour $r > d$. Le potentiel de perturbation, négatif, est $U_1(r) = 0$ pour $r \leq \sigma$, $U_1(r) = -4\varepsilon((\sigma/r)^6 - (\sigma/r)^{12})$ pour $r > \sigma$. (b) Le système de référence est moins dur, pour $r \leq r_m$, $U_0(r) = U(r) + \varepsilon$ et $U_1(r) = -\varepsilon$, pour $r > r_m$, $U_0(r) = 0$ et $U_1(r) = U(r)$. (D'après M. Rigby et coll., *The Forces Between Molecules.*)

5.3. DÉTERMINATIONS EXPÉRIMENTALES DE LA DISTRIBUTION DE PAIRES

Quelques exemples de fonctions $g(r)$ ont été représentées sur les figures 3.10 à 3.12 pour les solutions d'électrolytes. Leur détermination aussi précise que possible est un objectif majeur pour toute compréhension de l'état liquide, aussi bien par l'information expérimentale directe qu'elles apportent sur la structure moléculaire des liquides, que par leur utilisation dans les théories de l'équation d'état ou

pour l'affinement des potentiels intermoléculaires dans les simulations numériques sur ordinateur.

Les mesures de *diffraction de rayons X et de neutrons* permettent de déterminer les fonctions $g(r)$. Si l'on illumine un échantillon liquide par un rayonnement monochromatique on observe des figures d'interférences produites par le rayonnement diffusé, dues aux corrélations de positions entre les atomes. Dans un solide la répartition régulière des atomes aux sites du réseau produit l'effet normal d'un réseau diffuseur tridimensionnel, les interférences dans le faisceau diffusé annulant presque entièrement l'intensité sauf pour quelques angles précis dépendant de la longueur d'onde et de la géométrie du réseau. Déjà dans un solide la régularité du réseau est perturbée par les vibrations des atomes et les taches de diffraction sont diffuses. Dans un liquide l'efforcement est encore plus sévère à cause de l'absence de corrélations à longue distance, mais il demeure une figure de diffraction dont les variations d'intensité peuvent être analysées, de façon à reconstituer la fonction de distribution des atomes.

Le schéma de la figure 5.3 montre une expérience de diffusion. Les vecteurs d'ondes incident et diffusé sont $\bar{h}\,\vec{k}_i$ et $\bar{h}\,\vec{k}_f$. Dans le cas de diffusion élastique $|k_i| = |k_f|$. Le vecteur de transfert de moment Q est défini par la relation :

$$\bar{h}\vec{Q} = \bar{h}(\vec{k}_i - \vec{k}_j), \quad \text{avec} \quad |\vec{Q}| = 2k\sin\frac{\theta}{2}$$

où θ est l'angle de diffusion.

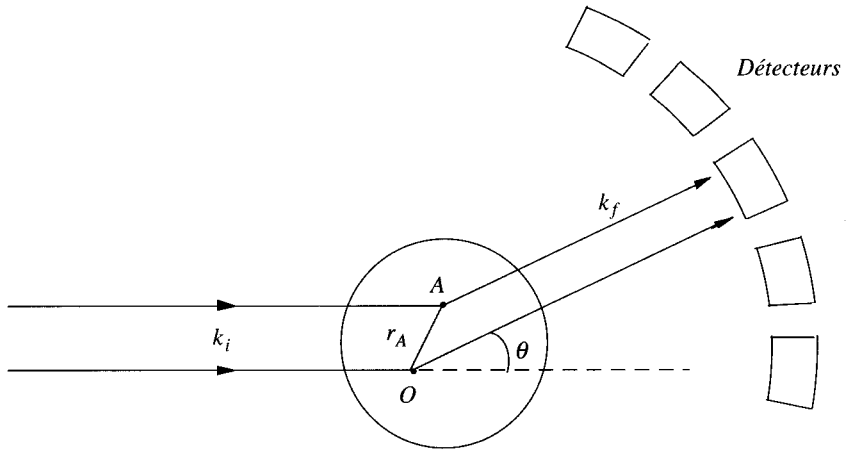


Figure 5.3 : Géométrie de diffraction.

L'onde diffusée par un atome isolé est de la forme

$$[f(\theta)/r]\exp[i(kr-\omega t)]$$

en fonction de la distance r dans la direction θ. La quantité $f(\theta)$ est le *facteur de diffusion.* C'est une amplitude de diffusion qui dépend à la fois de la nature du centre diffuseur (atome, ion ou noyau) et de la particule diffusée (photon X, électron ou neutron). Le carré de cette amplitude $|f(\theta)|^2$ est une section efficace de diffusion.

Si l'on considère les ondes diffusées par un ensemble d'atomes tels que A distants de l'atome d'origine O de r_A, la différence de phase entre les ondes diffusées par O et A étant $Q.r_A$, l'intensité totale arrivant au détecteur est la somme pour tous les atomes tels que A :

$$I(Q) = B\left|\sum f(Q) \exp(iQ.r_A)\right|^2$$

où B est un facteur de proportionnalité et Q est pris comme variable à la place de θ.

Dans la diffusion des *rayons X* les centres diffuseurs sont les *électrons* orbitant autour des atomes avec un facteur de diffusion atomique $f_a(Q)$ et une intensité de diffusion dans la direction Q :

$$I(Q) = \left|\sum_{i=1}^{N} \exp(iQ.r_i)\right|^2 |f_a(Q)|^2$$

Dans cette expression le facteur de diffusion est un terme caractéristique des atomes qui peut s'exprimer en fonction de la densité électronique autour du centre de l'atome, et la somme sur tous les atomes est un terme dépendant de leurs positions respectives qui peut s'écrire :

$$\left|\sum_{i=1}^{N} \exp(i.Q.r_i)\right|^2 = NS(Q)$$

ce qui définit le *facteur de structure S(Q),* quantité importante. Le facteur de structure dépendant des positions respectives des atomes peut s'exprimer en fonction de la distribution de paires par la relation :

$$S(Q) = 1 + \rho\int_0^\infty [g(r) - 1] \frac{\sin Q.r}{Q.r} 4\pi r^2 dr$$

ou par transformée de Fourier :

$$g(r) = 1 + \frac{1}{8\pi^3\rho}\int_0^\infty [S(Q) - 1] \frac{\sin Q.r}{Q.r} 4\pi Q^2 dQ$$

Dans ces relations ρ est la densité en nombre, ou nombre d'atomes par unité de volume, $\rho = N/V$.

Les valeurs expérimentales de $S(Q)$ sont ainsi transformées pour conduire à $g(r)$ pourvu qu'elles soient connues sur tout le spectre de Q. En pratique ce n'est pas le cas et les troncatures nécessaires entraînent une certaine imprécision sur $g(r)$.

On peut généraliser au cas de mélanges d'atomes différents i et j en introduisant des facteurs de structures partiels S_{ij} et des distributions de paires partielles $g_{ij}(r)$:

$$S_{ij} = 1 + \rho \int_0^\infty [f_{ij}(r) - 1] \frac{\sin Qr}{Qr} 4\pi r^2 dr$$

$$g_{ij} = 1 + \frac{1}{8\pi^3 \rho} \int_0^\infty [S_{ij}(Q) - 1] \frac{\sin Qr}{Qr} 4\pi Q^2 dQ$$

avec

$$S_{ij} = S_{ji} \quad \text{et} \quad \rho = (N_i + N_j)/V$$

Toutes ces relations reposent sur l'hypothèse de simple diffusion, c'est-à-dire que l'on ne prend en compte que la combinaison des ondes diffusées une seule fois par chaque atome sans considérer des effets tels que les rétrodiffusions et autres diffusions multiples, pour lesquels il existe des termes correctifs spécifiques.

Dans la diffusion des *neutrons* ce sont les *noyaux* qui sont les centres diffuseurs et les facteurs de diffusion dépendent de la nature isotopique et de l'état de spin des noyaux. Par ailleurs il y a toujours une composante de diffusion inélastique due à un transfert de moment $\bar{h}\omega$ du neutron vers les noyaux, et de ce fait le facteur de structure comprend une dépendance en ω et s'écrit $S(Q,\omega)$. La part de diffusion incohérente y est aussi plus importante. Dans la partie *cohérente* de la diffusion la répartition angulaire est déterminée par les interférences entre les ondes diffusées par chaque centre, tandis que dans la contribution *incohérente* la répartition angulaire est déterminée par les sections efficaces de diffusion des centres, indépendamment de leurs positions respectives. Dans le cas de la diffusion des neutrons par les noyaux il y a une multiplicité de sections efficaces qui contribue ainsi à augmenter la diffusion incohérente.

Dans le courant des dernières années les deux techniques ont fait des progrès considérables, tant dans la qualité que dans le traitement du signal, grâce aux équipements lourds mis en œuvre : sources de lumière synchrotron, sources de neutrons intenses et sources à spallation, détecteurs à grands angles solides, accumulation et traitement numérique de l'information. Les deux méthodes de diffraction par neutrons et par rayons X sont d'une précision comparable et sont employées concurremment, se vérifiant et se complétant mutuellement. La mise en œuvre de ces grands équipements étant encore récente, leur domaine expérimental est actuellement en plein essor.

5.4. FONCTIONS STATISTIQUES DÉPENDANT DU TEMPS

La mobilité moléculaire est l'une des caractéristiques fondamentales de l'état liquide, rappelée sur la figure 1.1. Certains effets de cette mobilité ont déjà été abordés : les effets de polarisation de libration et de polarisation d'orientation, les interactions attractives résultant de la rotation thermique des moments dipolaires, les processus de structuration du milieu en présence d'espèces chargées ou hautement polaires au cours de la solvatation. En phase liquide la mobilité est aussi responsable des phénomènes de transport : la conductivité thermique, la viscosité et la diffusion des espèces dans le fluide qui gère la cinétique des réactions chimiques et biologiques. Ici, les mouvements moléculaires ne sont pas désordonnés comme dans un gaz, ils sont intimement dépendants de la structure compacte dans laquelle ils s'exercent et où ils s'organisent selon une cascade de processus, schématisés sur la figure 4.8.

Pour représenter quantitativement la dynamique on la caractérise par les valeurs de ses temps de corrélations, ou de manière beaucoup plus détaillée par les fonctions de corrélations dont les intégrales sont les temps de corrélations.

Les fonctions de corrélations temporelles représentent l'évolution d'une variable dynamique telle que la vitesse, en comparant à chaque instant t la valeur de cette variable à sa valeur initiale à l'instant $t = 0$. Par exemple dans le cas de la vitesse de translation on forme le produit $\vartheta(0).\vartheta(t)$ pour les valeurs de t successives, pour l'orientation le produit $u(0).u(t)$, où u est un vecteur associé à l'un des axes moléculaires, pour la vitesse angulaire ce sera le produit $\omega(0).\omega(t)$. Comme c'est le comportement de l'ensemble des molécules qui nous intéresse, chacun de ces produits n'est pas formé pour une molécule individuellement mais statistiquement pour tout le système en prenant les moyennes d'ensembles $<\vartheta(0).\vartheta(t)>$, $<u(0).u(t)>$ et $<\omega(0).\omega(t)>$. Ces produits statistiques sont d'ailleurs les seuls accessibles expérimentalement, les mesures fournissant toujours des valeurs moyennes. Dans le temps ces produits peuvent garder une valeur constante, ou décroître, ou osciller, de sorte que leur valeur est une fonction du temps que l'on désigne par *fonction de corrélation temporelle* (f.c.t. en abrégé), dont l'évolution représente la corrélation entre les valeurs successives d'une propriété. Dans les exemples précédents ce sont la fonction de corrélation des vitesses, la fonction de corrélation des orientations et la fonction de corrélation des vitesses angulaires. Ces fonctions apportent une information directe sur l'évolution temporelle d'une propriété et constituent un carrefour entre l'expérience, la théorie et la modélisation. En particulier les *fonctions mémoires*, dont on verra des exemples, offrent une représentation de la persistance des états antérieurs dans l'évolution instantanée.

Cependant l'intérêt principal des f.c.t. tient au rôle central qu'elles jouent dans la réponse dynamique d'un système soumis à une force extérieure ou à une perturbation locale. C'est le théorème de *fluctuation-dissipation*, un théorème profond de la physique, qui relie les fluctuations spontanées d'un système à l'équilibre, non perturbé, aux phénomènes d'absorption et de relaxation qui

accompagnent la réponse du système à une force appliquée. Nous allons maintenant définir plus précisément les fonctions de corrélations et décrire les régimes dynamiques de fluctuation-dissipation en les limitant aux systèmes proches de l'équilibre qui entrent dans le cadre de la *théorie de la réponse linéaire.*

5.4.1. Autour de l'équilibre

On définit un régime dynamique proche de l'équilibre comme un état dont la déviation par rapport à l'équilibre est toujours proportionnelle aux forces créant l'écart à l'équilibre. Par exemple considérons une solution d'électrolyte. A l'équilibre il n'y a aucun flux de charges et le courant moyen est nul. A un instant $t = t_1$ on établit un champ électrique E et les ions chargés commencent à se déplacer, puis à un instant ultérieur $t = t_2$ on coupe le champ. Le courant observé en fonction du temps $i(t)$ correspond à un régime hors d'équilibre qui est linéaire si $i(t)$ est proportionnel à E, ce que l'on écrit :

$$i(t, \lambda E) = \lambda i(t, E)$$

Plutôt que des champs extérieurs, les causes d'un régime hors d'équilibre peuvent aussi être des forces thermodynamiques. Par exemple un gradient de potentiel chimique entraîne un flux de particules qui reste proportionnel au gradient tant que celui-ci est assez faible.

D'autres déviations par rapport à l'équilibre sont celles provoquées par les fluctuations spontanées du système autour de l'équilibre. Dans ce cas il n'y a pas de force externe ou interne systématique mais des écarts d'origine thermique par rapport aux valeurs moyennes des diverses variables du système.

Si l'on considère une variable dynamique A du système, sa valeur moyenne à l'équilibre est :

$$< A > = < A(t) >$$

indépendante du temps. Par contre la valeur instantanée de $A(t)$ subit des fluctuations incessantes : soit $\delta A(t)$ la déviation instantanée de $A(t)$ par rapport à sa valeur moyenne $< A >$:

$$\delta A(t) = A(t) - < A >$$

Les fluctuations de l'amplitude et du signe de l'écart $\delta A(t)$ dans le temps obéissent à des lois microscopiques du système, dont on ne voit qu'un effet statistique caractéristique du système et déterminant la réponse à toute contrainte externe ou interne. Le lien entre les caractéristiques de ces fluctuations autour de l'équilibre et la réponse du système entraîné hors d'équilibre (toujours dans le cas d'une réponse linéaire) fait l'objet du théorème de fluctuation-dissipation.

Les corrélations entre les fluctuations de l'écart $\delta A(t)$ à des instants successifs sont représentées par la fonction de corrélation temporelle associée à la variable dynamique A :

$$C(t) = \langle \delta A(0) \cdot \delta A(t) \rangle = \langle A(0) \cdot A(t) \rangle - \langle A \rangle^2$$

Aux temps suffisamment longs les valeurs de $\delta A(t)$ sont décorrélées des valeurs initiales $\delta A(0)$ de sorte que $C(t)$ décroît jusqu'à s'annuler :

$$C(t) \to \langle \delta A(0) \rangle \langle \delta A(t) \rangle \quad \text{pour} \quad t \to \infty$$

or

$$\langle \delta A(t) \rangle = 0, \quad \text{donc} \quad C(t) \to 0 \quad \text{pour} \quad t \to \infty$$

Une autre propriété générale des fonctions de corrélations est la stationnarité dans le temps :

$$\langle \delta A(0) \cdot \delta A(t) \rangle = \langle \delta A(-t) \cdot \delta A(0) \rangle$$

soit

$$C(t) = C(-t)$$

Enfin, l'expression de $C(t)$ dans l'espace des phases s'obtient en remplaçant la représentation entre crochets < > par l'expression de la moyenne sur les conditions initiales dans l'espace des phases. On écrit :

$$\delta A(t) = \delta A[q(t), p(t)] = \delta A(t, q, p)$$

où $q = q(0)$ et $p = p(0)$ en notation abrégée.

La moyenne est le produit par la densité d'états dans l'espace des phases, c'est-à-dire par la fonction de distribution à l'équilibre dans l'espace des phases $f(q,p)$, de sorte que :

$$C(t) = \langle \delta A(0) \cdot \delta A(t) \rangle = \int dq.dp.f(q,p).\delta A(0,q,p).\delta A(t,q,p)$$

Le théorème de fluctuation-dissipation relie la différence $\Delta\bar{A}(t)$ entre la variable A en régime hors d'équilibre, notée $\bar{A}(t)$, et la valeur moyenne de A à l'équilibre, soit $< A >$, à la fonction de corrélation $C(t)$ des fluctuations spontanées de A à l'équilibre :

$$\Delta\bar{A}(t) = \bar{A}(t) - \langle A \rangle = \beta.p.\langle \delta A(0) \cdot \delta A(t) \rangle \qquad (5.12)$$

Ici p représente la force de perturbation qui couple avec la variable dynamique A pour la placer dans l'état hors d'équilibre $\bar{A}(t)$, la condition de linéarité exprimant que la variation de l'hamiltonien du système $\Delta H = - pA$. La démonstration

détaillée de la relation (5.12) figure en annexe, ainsi que celle de l'expression (5.13) ci-après.

On voit que le théorème de fluctuation-dissipation établit une relation entre les deux sortes différentes de déviations proches de l'équilibre que sont les régimes dynamiques proches de l'équilibre, $\bar{A}(t)$, et les fluctuations spontanées du système autour de l'équilibre, $\delta A(t)$. Selon ce théorème la relaxation du système, c'est-à-dire son régime de retour à l'équilibre, obéit aux mêmes lois que la régression des fluctuations microscopiques spontanées autour de l'équilibre. En d'autres termes, ce théorème démontre que la réponse est déterminée par le bruit. La démonstration vaut pour n'importe quel système qui fluctue, classique ou quantique, il n'y a pas d'hypothèse physique sur la nature du bruit ni sur celle de la propriété dont on mesure la réponse. La seule limitation est la condition de linéarité.

Sous une autre forme le même théorème relie la susceptibilité du système à la dérivée de la f.c.t. des fluctuations. La *susceptibilité* $\chi(t)$ est définie comme le taux de changement en $\Delta\bar{A}(t)$ quand le système est soumis à une perturbation p. La relation est :

$$\chi(t) = -\beta\frac{d}{dt}\langle \delta A(0) \cdot \delta A(t)\rangle \tag{5.13}$$

Cette relation de fluctuation-dissipation pour la susceptibilité a des conséquences importantes pour la compréhension des phénomènes physiques mesurés dans les expériences de spectroscopie.

Le tableau 5.1 donne quelques exemples de susceptibilités mesurables par la réponse à différentes sortes de champs ou de contraintes appliqués.

Tableau 5.1 : Exemples de susceptibilités.

EXCITATION	RÉPONSE	NOM
Champ électrique	Polarisation électrique	Susceptibilité électrique
Champ électrique	Courant	Conductivité, admittance
Courant électrique	Champ électrique	Résistivité, impédance
Champ magnétique	Aimantation	Susceptibilité magnétique
Contrainte	Tension	Résiliance
Pression	Contrainte	Module d'élasticité

Dans une expérience de spectroscopie on mesure l'absorption d'énergie en fonction de la fréquence d'un rayonnement électromagnétique couplant avec le système. La densité spectrale correspondant à chaque fréquence compose le spectre d'absorption total après balayage continu de tout le domaine de fréquences. Dans ces conditions, le théorème de fluctuation-dissipation nous dit que le champ de mesure couple avec le mouvement naturel des molécules. Le champ ne produit

pas de déplacement forcé par alignement sous l'effet du couple exercé. L'absorption d'énergie ne se fait que pour les fréquences du champ correspondant à celles des mouvements naturels sous l'effet des fluctuations spontanées du système. La polarisation, qui est l'effet mesurable du champ électrique appliqué, s'effectue par l'établisement d'un nouvel état d'équilibre vers lequel tend momentanément le système avec sa dynamique propre, celle commandée par les fluctuations en l'absence de champ. Quant à l'interprétation des mesures, cela garantit que la dynamique moléculaire ainsi étudiée est bien celle du système non perturbé.

5.4.2. Fonctions et coefficients usuels

Les fonctions de corrélations les plus habituelles sont celles qui se prêtent le mieux à des comparaisons entres expériences réelles, simulations et théories.

C'est surtout dans l'étude de la dynamique moléculaire en phase liquide que la théorie de la réponse linéaire a permis les progrès les plus importants, grâce à l'emploi des fonctions de corrélations et fonctions mémoires associées aux mouvements des molécules.

Considérons un mouvement de diffusion rotationnelle caractérisé par la vitesse angulaire ω des molécules. La f.c. de la vitesse angulaire sera :

$$C_\omega = < \omega(0) . \omega(t) >$$

Elle a la même dépendance temporelle, évidemment, que C_J, la fonction de corrélation du moment angulaire J, puisque $J = I\omega$. En toute rigueur, ni l'une ni l'autre ne sont directement accessibles expérimentalement. Cependant on a pu démontrer que très généralement en phase liquide, C_ω se confond avec la fonction de corrélation du vecteur $\dot{u} = \omega \wedge u$ représentant la vitesse rotationnelle de la molécule : si u est le vecteur « position angulaire » porté par l'axe principal, $\dot{u}$ est un vecteur perpendiculaire à u avec un module proportionnel à la vitesse de rotation de u. La fonction de corrélation de $\dot{u}$, ou fonction de corrélation des vitesses rotationnelles, est :

$$C_{rv}(t) = \langle \dot{u}(0) \cdot \dot{u}(t) \rangle \sim C_\omega(t)$$

Son spectre de puissance se mesure directement par spectroscopie d'absorption dipolaire dans l'infrarouge lointain, pourvu que les molécules soient porteuses d'un moment dipolaire permanent. Les figures 5.4 et 5.5 montrent des exemples de spectres et de fonctions de corrélations obtenues par transformation de Fourier des spectres.

D'autres fonctions d'utilisation courante sont celles décrivant la décorrélation des positions angulaires, $C_1(t)$ et $C_2(t)$, indicées selon l'ordre de l'harmonique sphérique attaché à la propriété mesurée.

Ainsi $C_1(t) = < u(0).u(t) >$ décrit l'évolution temporelle du vecteur u défini plus haut. Décrivant le changement de position angulaire d'un vecteur orienté

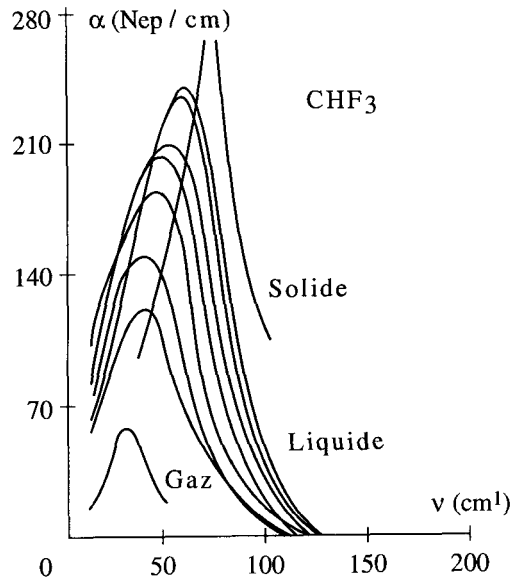


Figure 5.4 : Absorption dans l'infrarouge lointain du fluoroforme liquide, à plusieurs températures depuis le point triple jusqu'au point critique.

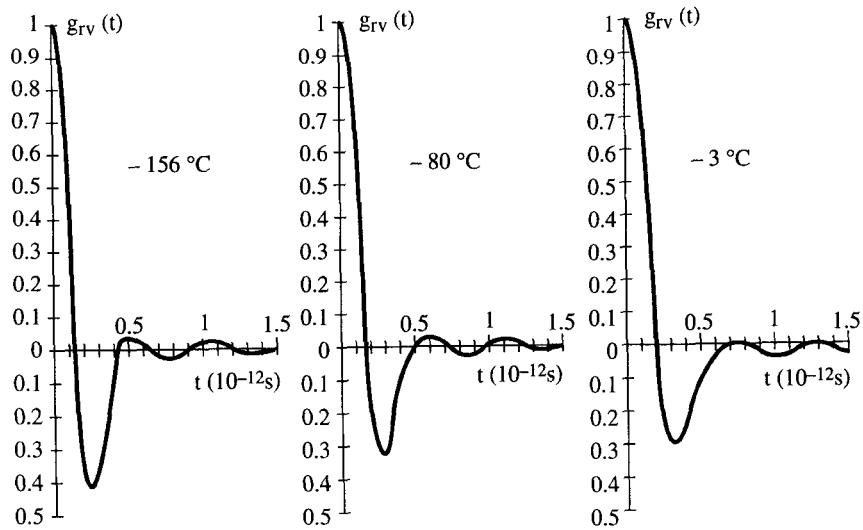


Figure 5.5 : Evolution des fonctions $C_{rv}(t)$ du point triple au point critique. Cas du fluoroforme liquide.

selon le moment dipolaire, elle peut se déduire directement des mesures de $\varepsilon''(\omega)/\omega$ en spectroscopie infrarouge proche après déconvolution de la largeur de raie due à la relaxation vibrationnelle. On voit que la fonction $C_{rv}(t)$ étant la dérivée seconde de cette fonction $C_1(t)$, elles seront porteuses de la même information moléculaire mesurée par des techniques expérimentales distinctes.

Si l'on suit la réorientation moléculaire à travers la dynamique du tenseur de polarisabilité, on mesure directement le spectre de puissance de la fonction $C_2(t) = 1/2 < 3\,[u(0).u(t)]^2 - 1 >$. Là encore deux techniques expérimentales sont disponibles, la diffusion Raman et la diffusion Rayleigh.

La dynamique translationnelle est moins facilement accessible par l'expérience car la nature ne nous fournit aucune propriété analogue au moment dipolaire pour repérer la position moléculaire. On peut recourir à des marquages isotopiques si l'on se contente de mesurer des vitesses de diffusion assez faibles. Les mesures de RMN ne fournissent que le coefficient de diffusion, c'est-à-dire l'aire sous la fonction de corrélation des vitesses. La technique expérimentale la mieux adaptée est encore la diffusion inélastique des neutrons, pourvu que l'on sache séparer les dynamiques de translation et de rotation dans le spectre total.

Les expressions des coefficients de transport ont la forme générale d'une intégrale de la fonction de corrélation temporelle des variables correspondantes, qui sont toujours des dérivées par rapport au temps. Parmi les coefficients de transport usuels, on a les suivants :

a. Le coefficient d'*autodiffusion* d'une particule dans un liquide s'écrit :

$$D = \frac{1}{3}\int_0^\tau dt \langle \vartheta(t) \cdot \vartheta(0) \rangle$$

ϑ étant la vitesse de la particule.

b. Le coefficient de *friction* dans un liquide se définit comme le coefficient de ralentissement exercé sur une molécule de moment moyen $< p >$, soit $d<p>/dt = -\xi <p>/m$, m étant la masse de la molécule. Il s'exprime en fonction de la fonction de corrélation de la force instantanée exercée sur une molécule par son environnement :

$$\xi = \frac{1}{3\xi TV}\int_0^\tau dt \langle F(0) \cdot F(t) \rangle$$

c. La *viscosité* s'écrit en fonction de la f.c.t. du flux de particules :

$$\eta = \frac{1}{\xi TV}\int_0^\infty dt \langle J(0) \cdot J(t) \rangle$$

d. Le coefficient de *conductivité thermique* est :

$$K = \frac{1}{3VkT^2}\int_0^\infty \langle S(0) \cdot S(t) \rangle dt$$

où le flux de chaleur S apparaissant ici peut se définir comme :

$$S = \frac{d}{dt}\sum_j (H_j - h_j)\, r_j$$

H_j étant la contribution de la j^e molécule à l'hamiltonien total du système, h_j l'enthalpie par molécule, r_j la position de la molécule j.

e. La *constante de vitesse* G d'une réaction chimique est déterminée par la f.c.t. de la dérivée instantanée dN/dt, N étant le nombre de molécules de réactifs :

$$G = \xi T \int_0^\infty dt \langle \dot{N}(0) \cdot \dot{N}(t) \rangle$$

f. Dans la théorie des largeurs de raies RMN apparaît le tenseur de *susceptibilité magnétique* dépendant de la fréquence qui est la transformée de Fourier de la f.c.t. du moment magnétique M :

$$\chi(\omega) = \frac{\xi T}{i\omega V} \int_0^\infty dt\, e^{-i\omega t} \langle M(0) \cdot M(t) \rangle$$

g. Finalement rappelons l'expression du tenseur de *conductivité électrique* en fonction de la densité de courant J du système :

$$\sigma(\omega) = \frac{\xi T}{V} \int_0^\infty dt\, e^{i\omega t} \langle J(0) \cdot J(t) \rangle$$

5.4.3. Fonctions mémoires

A l'origine ces fonctions étaient une particularisation des fonctions de corrélations obtenues en dérivant par rapport au temps. Assez rapidement leur signification physique s'est imposée en tant que coefficients de friction dépendant du temps dans une généralisation de l'approche classique de Langevin du mouvement brownien.

Equation de Langevin

La théorie originale, comme toutes celles décrivant la diffusion d'une particule lourde dans un bain thermique de molécules légères, s'adressait à une particule subissant un très grand nombre de collisions indépendantes (incorrélées), même pendant un temps très bref. Au cours des années ce formalisme s'est étendu à la description de la diffusion translationnelle ou rotationnelle des molécules elles-mêmes constituant le bain thermique, l'hypothèse d'une masse lourde soumise à des chocs continuels étant remplacée par celle, plus générale, d'un mouvement de diffusion moléculaire lent par rapport à la succession rapide des interactions entre proches molécules voisines.

Maintenant considérons un mouvement de diffusion rotationnelle caractérisé par la vitesse angulaire ω des molécules. Une équation de Langevin classique exprime que le couple $N = I\dot{\omega}$ (où I est le moment d'inertie par rapport à l'axe de rotation moléculaire principal) est égal à la somme de deux termes, l'un proportionnel à la vitesse angulaire mais agissant en sens inverse, et l'autre aléatoire :

$$\vec{N} = -\xi\overrightarrow{\omega} + \overrightarrow{n(t)} \tag{5.14}$$

Ici ξ est un coefficient de friction scalaire, et le couple aléatoire $n(t)$ a une valeur moyenne nulle, est orthogonal à ω et possède un temps de corrélation infiniment court :

$$< n(t)^2 > = 0, < \omega(0).n(t) > = 0, \text{ et } < n(0).n(t) > = 2\pi n_0\, \delta(t)$$

D'après cette dernière relation et suivant les propriétés générales des transformées de Fourier, le spectre de puissance du couple aléatoire est une constante :

$$n_0 = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \langle \vec{n}(0) \cdot \vec{n}(t) \rangle e^{i\omega t} dt$$

On montre aussi qu'il existe une relation simple entre les deux termes du membre de droite de (5.14) :

$$\xi = \frac{1}{2kT}\int_0^{\infty} \langle \vec{n}(0) \cdot \vec{n}(t) \rangle$$

ce qui traduit une relation de fluctuation-dissipation entre le coefficient de friction et la moyenne des couples aléatoires agissant pendant les impacts successifs.

Généralisation : friction non locale dans le temps

Lorsque la taille de la molécule qui diffuse est la même que celle des molécules voisines, la principale faiblesse de la théorie réside dans l'hypothèse d'une force de friction proportionnelle à chaque instant à la vitesse de diffusion à ce moment précis. Ceci impliquerait que le mouvement de la particule s'ajuste instantanément aux fluctuations du milieu environnant. Il est plus réaliste de considérer que la friction incorpore aussi les effets des interactions antérieures à l'instant considéré. Prenons un exemple concret. La particule qui se déplace, soit en translation soit en rotation, rencontre des molécules voisines et leur communique une partie de son moment, linéaire ou angulaire. Ce partage du moment produit ainsi dans le voisinage un moment diffus d'accompagnement de la particule considérée. Si celle-ci se trouve alors subitement stoppée ou déviée, le moment communiqué antérieurement au voisinage exerce en retour un effet d'entraînement selon la direction initiale. La force de friction agissant à un instant donné reflète donc l'histoire antérieure du système, ce que l'on exprime en donnant au coefficient de friction un caractère non local dans le temps.

Nous écrirons l'équation de Langevin sous la forme généralisée

$$\vec{N}(t) - \int_0^t K_\omega(t-\tau) \cdot \vec{\omega}(\tau)\, d\tau + \vec{n}(t)$$

toujours avec les deux relations $< n(t)^2 > = 0$ et $< \omega(0).n(t) > = 0$.

La fonction $K_\omega(t-\tau)$ représente un nouveau coefficient de friction généralisé dépendant des temps antérieurs. On l'appelle fonction *mémoire* associée à la vitesse angulaire de diffusion. Mathématiquement on a simplement remplacé le produit ordinaire du coefficient de friction et de la vitesse de rotation par un produit de convolution dans le temps.

Les fonctions mémoires peuvent êtres définies directement à partir des fonctions de corrélations, et sont elles-mêmes des fonctions de corrélations : deux propriétés que nous allons montrer rapidement, car elles aident à bien comprendre la physique impliquée.

Multiplions les deux membres de l'équation précédente (5.15) par $\omega(0)$ et prenons la moyenne d'ensemble ; on obtient :

$$\dot{C}_\omega(t) = \langle \omega(0) \cdot \dot{\omega}(t) \rangle = -\int_0^t K_\omega(t-\tau) \cdot \dot{C}_\omega(\tau)\, d\tau \qquad (5.16)$$

définition reliant directement K_ω à la fonction de corrélation C_ω.

Maintenant en dérivant une fois cette relation, on a :

$$\ddot{C}(t) = -K_\omega(t)\, C_\omega(0) - \int_0^t K_\omega(t-\tau)\, \dot{C}_\omega(\tau)\, d\tau \qquad (5.17)$$

D'autre part si on retourne à (5.15) pour multiplier à nouveau les deux membres, cette fois par $\omega(0) = n(0)$, et prendre la moyenne, on a :

$$\ddot{C}_\omega(t) = \langle \dot{\omega}(0) \cdot \dot{\omega}(t) \rangle = -\int_0^t K_\omega(t-\tau)\, \dot{C}_\omega(\tau)\, d\tau - \langle \vec{n}(0) \cdot \vec{n}(t) \rangle \qquad (5.18)$$

En comparant les deux expressions (5.17) et (5.18) on obtient la relation :

$$K_\omega(t) = \frac{1}{C_\omega(0)} \langle \vec{n}(0) \cdot \vec{n}(t) \rangle$$

Cette relation démontre que le coefficient de friction généralisé dans une équation de Langevin est la fonction de corrélation de la force aléatoire apparaissant dans cette même équation. Physiquement parlant, ce qui produit la friction autour d'une particule en mouvement c'est donc bien la fluctuation dans le temps des couples exercés par les molécules environnantes, représentée par une fonction du temps dont les détails expliquent le rôle dynamique joué par la friction.

Toutes ces propriétés, établies ici dans le cas de la vitesse angulaire, sont bien entendu généralisables à d'autres variables dynamiques. Simplement en choisis-

sant d'autres grandeurs on perd parfois l'interprétation physique intuitive des fonctions mémoires en tant que coefficient de « friction », et de même pour la notion de « force » aléatoire.

5.5. BIBLIOGRAPHIE

Liquides moléculaires : théorie (sauf modélisation)

LEE L.L., *Molecular Thermodynamics of Non Ideal Fluids,* Butterworths, 1990

GRAY C.G. et GUBBINS K.E., *Theory of Molecular Fluids,* Oxford University Press, 1984

WALTON A.J., *Three Phases of Matter,* Oxford University Press, 1989

ISRAELACHVILI J., *Intermolecular and Surface Forces,* Academic Press, 1992

McQUARRIE D.A., *Statistical Mechanics,* Harper & Row, 1976

CHANDLER D., *Introduction to Modern Statistical Mechanics,* Oxford University Press, 1987

Liquides moléculaires : propriétés (sauf modélisation)

EUROPEAN PHYSICAL SOCIETY, « First Liquid Matter Conference », *Journal of Physics : Condensed Matter, Suppl. A,* janvier 1991

EUROPEAN PHYSICAL SOCIETY, « Second Liquid Matter Conference », *Journal of Physics : Condensed Matter, Suppl. 23A,* juin 1994

FARADAY DISCUSSIONS N° 66, *Structure and Motion in Molecular Liquids,* Chemical Society, 1978

DORFMULLER Th., *Reactive and Flexible Molecules in Liquids,* Kluwer Academic Publishers, 1989

FARADAY DISCUSSIONS N° 83, *Brownian Motion,* Chemical Society, Londres, 1987

ANNEXE

Relation de fluctuation-dissipation

Revenons à l'étude d'un régime dynamique hors d'équilibre $\bar{A}(t)$ préparé par l'application d'un champ f couplant avec la variable dynamique A. Par exemple le champ f peut être un champ électrique couplant avec les moments dipolaires instantanés des molécules, auquel cas A sera le moment dipolaire total, ou polarisation, du système. Nous suivons ici la démonstration donnée par D. Chandler dans *Introduction to Modern Statistical Mechanics.*

L'hamiltonien du système non perturbé est H et la moyenne d'équilibre d'une variable dynamique $A(q^N, p^N)$ peut s'écrire :

$$\langle A \rangle = \int dq^N \, dq^N e^{-\beta H(q^N, p^N)} A(q^N, p^N) / \int dq^N \, dq^N e^{-\beta H}$$
$$= Tr \, e^{\beta H} A / Tr \, e^{-\beta H}$$

en introduisant la notation abrégée Tr, ou trace « classique », pour désigner l'intégrale sur l'espace des phases.

Plaçons-nous dans le cas où une perturbation faible $\Delta H = -fA$ a été appliquée dans le passé lointain et maintenue jusqu'au temps $t = 0$, puis supprimée. Au temps $t = 0$ le système est donc hors d'équilibre, et ce que nous voulons voir maintenant c'est comment le régime hors d'équilibre $\bar{A}(t)$ relaxe vers l'état d'équilibre $< A >$.

La distribution au temps $t = 0$ est celle obtenue après application du champ f, c'est une distribution hors d'équilibre $F(q^N, p^N)$ qui correspondrait à la distribution d'équilibre avec le champ f en action :

$$F(q^N, p^N) \propto e^{-\beta(H + \Delta H)}$$

La valeur initiale de $\bar{A}(t)$ s'écrit donc :

$$\bar{A}(0) = Tr \, e^{-\beta(H + \Delta H)} A / Tr \, e^{-\beta(H + \Delta H)}$$

et l'évolution de $A(t)$ dans le temps suit la relation

$$\bar{A}(t) = T_r F A(t)$$

c'est-à-dire

$$\bar{A}(t) = Tr \, e^{-\beta(H + \Delta H)} A(t) / Tr \, e^{-\beta(H + \Delta H)}$$

Dans le cadre de la réponse linéaire où reste le système, les déviations de $\bar{A}(t)$ par rapport à $< A >$ sont dues à ΔH et restent faibles, et nous pouvons développer $A(t)$ en série de ΔH :

$$\bar{A}(t) = Tr \, [e^{-\beta H}(1 - \beta \Delta H + \ldots) xA(t)] / Tr \, [e^{-\beta \Delta H}(1 - \beta \Delta H + \ldots)]$$

En effectuant dans le développement et en regroupant selon les termes linéaires en ΔH on trouve :

$$\begin{aligned}\overline{A}(t) &= Tr(e^{-\beta H}[A(t) - (\beta\Delta H)A(t) \\ &\quad + A(t)\,Tr\,e^{-\beta H}(\beta\Delta H)/Tr\,e^{-\beta H}]\,)/Tr\,e^{-\beta H} \\ &\quad + O[(\beta\Delta H)^2]\end{aligned}$$

En utilisant la propriété de stationnarité $< A(t) > = < A >$,

$$\overline{A}(t) = \langle A\rangle - \beta[\langle \Delta H \cdot A(t)\rangle - \langle A\rangle\langle \Delta H\rangle]) + O[(\beta\Delta H)^2]$$

et en remplaçant ΔH par son expression $\Delta H = -f.A(0)$:

$$\overline{\Delta A}(t) = \overline{A}(t) - \langle A\rangle = \beta f\langle \delta A(0) \cdot \delta A(t)\rangle + O(f^2)$$

où $\beta = \frac{1}{\delta T}$ et $\delta A(t) = A(t) - < A >$ représente la fluctuation instantanée au temps t.

On a donc relié la relaxation du régime hors d'équilibre à la fonction de corrélation des fluctuations spontanées du système à l'équilibre, ce qui constitue une relation de fluctuation-dissipation.

Le même résultat s'applique à une variété de champs f_i et de variables dynamiques A_i couplés avec une perturbation plus générale $\Delta H = -\Sigma_i f_i A_i$.

On obtient la même relation en mécanique quantique, suivant une démonstration exactement parallèle, démontrant la validité du théorème de fluctuation-dissipation pour des systèmes à l'échelle atomique ou moléculaire, ou ayant des fréquences dynamiques très élevées. La seule restriction est celle de linéarité de la perturbation.

En poussant l'analyse un peu plus loin on peut montrer que la relaxation elle-même est reliée à la vitesse de dissipation de l'énergie par le système, et établir une relation entre le spectre d'absorption de l'énergie et la fonction de corrélation des fluctuations.

Susceptibilité généralisée. Spectres d'absorption

A chaque instant t_i du temps, le champ a une valeur déterminée $f(t_i)$. La déviation $A(t)$ au temps t dépend de toutes les valeurs successives des $f(t_i)$, puisque, à chaque instant, la variable dynamique A couple linéairement avec le champ :

$$\Delta\overline{A}(t, \lambda f) = \lambda\Delta\overline{A}(t, f)$$

Selon le principe de superposition, l'effet sur $\Delta A(t)$ des valeurs successives $f(t_i)$ peut se représenter comme une somme de contributions élémentaires :

$$\Delta\overline{A}(t) = \sum_i \left[\frac{\partial\Delta\overline{A}(t)}{\partial f(t_i)}\right]_0 f(t_i) + O(f^2)$$

Ici $\Delta A(t)$ est la somme des premiers termes non nuls dans un développement en série de Taylor où on a pris $\Delta A(t) = 0$ quand tous les $f(t_i)$ sont nuls puisque le système est alors à l'équilibre. L'indice 0 des dérivées partielles indique qu'elles sont prises à $f(t) = 0$. En fait tous les points t_i forment un continuum, la somme est une intégrale, et les dérivées partielles se mettent sous forme de la dérivée fonctionnelle $\partial\Delta A(t)/\partial f(t')$ qui représente le taux de changement en $\Delta A(t)$ dû à un changement de $f(t')$ au temps antérieur t'. C'est ce taux de changement en $\Delta A(t)$ quand le système a subi une perturbation extérieure au temps t' qui définit la susceptibilité $\chi(t,t')$:

$$\Delta\bar{A}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt'\, \chi(t,t')\, f(t') + 0(f^2)$$

La fonction $\chi(t,t')$ dépendant du temps est une susceptibilité « généralisée », encore désignée « fonction réponse » du système. Ainsi définie, on voit que c'est une propriété intrinsèque du système, ne dépendant pas de $f(t)$, et existant par exemple à champ nul.

On peut visualiser plus facilement la susceptibilité en remarquant que dans le cas particulier où le champ est une impulsion, la déviation $\Delta\bar{A}(t)$ se confond avec la susceptibilité : si $f(t)$ est appliqué au seul instant $t = t_0$:

$$f(t) = f_0 \delta(t - t_0)$$

En reportant dans l'expression de $\Delta\bar{A}(t, f)$:

$$\Delta\bar{A}(t) = f_0 \chi(t, t_0) + O(f_0^2)$$

La réponse du système est donc $\Delta A(t)$ quand la perturbation est une impulsion. Toutes les autres réponses peuvent être considérées comme des combinaisons linéaires de ce cas particulier.

Deux propriétés de $\chi(t,t')$ résultent de considérations physiques :

$\chi(t,t') = \chi(t\text{-}t')$ (stationnarité)
$\chi(t,t') = 0$ pour $t\text{-}t' \leq 0$ (causalité)

La stationnarité exprime que la réponse ne dépend que de l'écart temporel par rapport au moment d'application du champ, et non du temps absolu. La causalité exprime que le système ne peut répondre qu'après l'application du champ.

Maintenant nous allons mettre à profit le fait que $\chi(t,t')$ ne dépende pas de la forme de $f(t)$ pour calculer commodément $\chi(t,t')$ en termes des propriétés intrinsèques du système en choisissant une forme de $f(t)$ qui simplifie le calcul. Notre choix sera :

$$f(t) = f \text{ pour } t < 0$$
$$f(t) = 0 \text{ pour } t \geq 0$$

C'est le cas déjà considéré antérieurement où le système a d'abord été préparé dans son état d'équilibre avec l'hamiltonien perturbé $H\text{-}fA$, puis où au temps $t = 0$ la perturbation a été supprimée de sorte que le système relaxe vers le nouvel état d'équilibre correspondant à l'hamiltonien H. Dans ce cas on avait obtenu la relation de fluctuation-dissipation :

$$\Delta\bar{A}(t) = \beta f \langle \delta A(0) \cdot \delta A(t) \rangle + 0(f^2)$$

On peut comparer cette expression avec celle faisant intervenir la susceptibilité $\chi(t,t') = \chi(t\text{-}t')$. Puisque $f(t')$ est nul aux temps $t' > 0$,

$$\Delta\bar{A}(t) = f\int_{-\infty}^{0} dt'\chi(t') ,$$

en faisant un changement de la variable d'intégration

$$t' \to t - t' , \quad dt' \to -dt' ,$$

$$\Delta\bar{A}(t) = f\int_{t}^{\infty} dt'\chi(t') ,$$

d'où la relation pour $\chi(t)$:

$$\chi(t) = -\beta\frac{d}{dt}\langle \delta A(0) \cdot \delta A(t) \rangle$$

C'est une relation de fluctuation-dissipation pour la susceptibilité ou fonction réponse, qui relie ainsi le comportement général d'un système hors d'équilibre aux corrélations entre fluctuations spontanées du système à l'équilibre, dans les limites du régime de réponse linéaire. Ce type de relation a des conséquences importantes sur le plan de la compréhension des phénomènes physiques mesurés dans les expériences de spectroscopie, où l'on mesure l'absorption d'énergie en fonction de la fréquence d'un rayonnement électromagnétique couplant avec le système. Par exemple dans l'étude des phénomènes de relaxation la dynamique mesurée sera déterminée par le mouvement naturel des molécules ; ici le moteur de la dynamique est l'énergie thermique produisant les fluctuations de vitesse, de position et d'orientation des molécules et non pas l'énergie d'alignement dans le champ extérieur appliqué. Cette dernière ne joue un rôle que par l'établissement d'un nouvel état d'équilibre légèrement modifié vers lequel tend momentanément le système avec sa dynamique propre, celle commandée par les fluctuations naturelles en l'absence de champ. On conçoit aussi que toute symétrie, toute particularité dans la succession des fluctuations naturelles résultant d'une orientation préférentielle, ou d'un tenseur d'inertie très asymétrique, ou d'un axe ou un plan de déplacement privilégiés par la géométrie moléculaire, entraîneront des canaux de dissipation privilégiés tels qu'une direction de propagation privilégiée dans l'espace ou une extension temporelle étendue ou récurrente (cycles, rythmes).

Pour s'assurer qu'on reste bien dans le cadre d'une dynamique naturelle du système et non pas d'une dynamique « forcée » par l'établissement d'un couple ou d'une force systématique trop intenses, un test commode est la comparaison entre l'énergie mise en jeu par le champ extérieur appliqué (μE, par exemple si le champ couple avec un dipôle moléculaire μ), et l'énergie thermique moyenne kT. Tant que l'énergie de couplage reste faible par rapport à kT, on reste bien dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire et l'expérience sonde bien la dynamique propre du système.

On peut préciser un peu plus la relation entre l'énergie absorbée dans une expérience de spectroscopie et les fluctuations à l'équilibre du système étudié. Exprimons l'énergie totale absorbée par le système par unité de temps, pour une observation de durée T. La perturbation en énergie est $-f(t).A$, et son taux de changement est donc $-(df/dt).A$. D'où l'énergie absorbée :

$$(abs) = -\frac{1}{T}\int_0^T dt \cdot \dot{f}(t) \cdot \bar{A}(t)$$

Ici $\bar{A}(t) = \Delta\bar{A}(t) + \langle A \rangle$ et on va maintenant exprimer (abs) en remplaçant $\Delta\bar{A}(t)$ par son expression de fluctuation-dissipation en termes soit de la susceptibilité $\chi(t)$ soit de la fonction de corrélation des fluctuations de A :

$$C(t) = \langle \delta A(0) \cdot \delta A(t) \rangle$$

On spécialise ici le calcul au cas de plus grande importance pratique où la perturbation est un champ périodique de fréquence ω, $f(t) = Re\, f_\omega\, e^{-i\omega t}$, et où la durée d'observation T est grande par rapport à la période de ce champ : $T >> 2\pi/\omega$.

On arrive ainsi aux deux expressions :

$$abs(\omega) = \frac{\omega f_\omega^2}{4}\int_{-\infty}^{\infty} dt\ \chi(t) \sin \omega t$$

où l'on voit que l'absorption est proportionnelle à la transformée de Fourier en sinus de la fonction réponse, et :

$$abs(\omega) = \frac{\beta\omega f_\omega^2}{4}\int_0^{\infty} dt\ C(t) \cos \omega t$$

qui montre que le spectre d'absorption est proportionnel à la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de la grandeur physique A.

Ces deux expressions explicitent bien la relation entre les mesures spectroscopiques de la densité spectrale en fonction de la fréquence et de la dynamique naturelle du système. Dans la pratique on pourra travailler indifféremment sur les spectres ou sur les fonctions de corrélations qui sont mutuellement les transformées de Fourier l'un de l'autre, selon la manière dont le système a été étudié : expériences réelles ou simulations numériques, ou encore approches théoriques à

partir de modèles. Dans un travail sur les spectres on effectue une analyse dans « l'espace des fréquences » (« frequency domain »), tandis que dans un travail sur les fonctions de corrélations on est dans « l'espace des temps » (« time domain »).

Physiquement on peut se représenter un système comme une superposition d'oscillateurs harmoniques ; c'est précisément ce qui se fait dans une analyse en série de Fourier, et l'absorption totale est alors une superposition des absorptions dues aux couplages résonants entre chaque oscillateur et la fréquence monochromatique correspondante du champ. Une expérience de spectroscopie met ainsi en œuvre un continuum de sondes accordées aux fréquences du système.

CHAPITRE 6

Modélisation par simulation numérique des états condensés

6.1. PRINCIPE DES MÉTHODES DE SIMULATION NUMÉRIQUE

Une fois connu le potentiel intermoléculaire, la dynamique d'un système classique est entièrement définie. Partant d'une configuration initiale, le modèle, il suffit de mettre en action les forces définies par les équations de Newton pour suivre pas à pas l'évolution du système. Ce principe extrêmement simple répond au programme énoncé par Newton dès 1686 : « Toute la tâche de la philosophie semble consister en ceci : à partir de l'observation des mouvements comprendre les forces en jeu dans la nature, et ensuite à partir de ces forces décrire les autres phénomènes. » C'est cette démarche qui va maintenant être illustrée. Le formalisme et les limites des méthodes de modélisation sur ordinateur seront d'abord présentés et illustrés par quelques exemples, puis la méthode sera intégrée à l'étude de l'eau et des espèces hydratées. Ce vaste domaine, situé à la triple frontière entre la physique, la chimie et la biologie, laisse entrevoir une organisation spatiale et temporelle complexe, où se poursuit un jeu interactif entre les forces et les stuctures dans l'eau. Ainsi la description de l'eau pure dans ses très multiples phases (cristallines, vitreuses, fluides depuis la surfusion jusqu'à l'hypercriticalité) et plus encore celle des eaux naturelles contenant des espèces dissoutes (dans les océans, les biofluides animaux et végétaux), constitue toujours un défi pour les méthodes de modélisation, grâce auquel des progrès spectaculaires ont été obtenus jusque très récemment.

Toute méthode de simulation débute par la constitution d'un modèle, qui peut être très rudimentaire, représentant une configuration possible d'un système de N particules (atomes, molécules ou ions). Puis on se donne une loi d'évolution de cette configuration de départ et on échantillonne un grand nombre de configurations du système formant un ensemble statistique. Pour chaque configuration toutes les interactions entre les particules sont calculées exactement, déterminant ainsi l'énergie totale du système, puis les propriétés du système auxquelles on s'intéresse sont calculées comme des moyennes sur l'ensemble des configura-

tions. Les simulations sont ainsi des méthodes de résolution exactes des modèles dont on compare les propriétés à celles correspondantes des systèmes réels. C'est toute la machinerie entre le comportement des molécules individuelles et les propriétés d'ensemble du système qui devient un calcul méthodique reflétant sans approximation les hypothèses microscopiques (structure, interactions) au niveau des propriétés du système entier. Les simulations numériques constituent maintenant une troisième voie dans la méthodologie scientifique, complémentaire de l'expérimentation et de la théorie. Le schéma de la figure 6.1 illustre l'utilisation complémentaire de ces trois voies par comparaison entre leurs résultats.

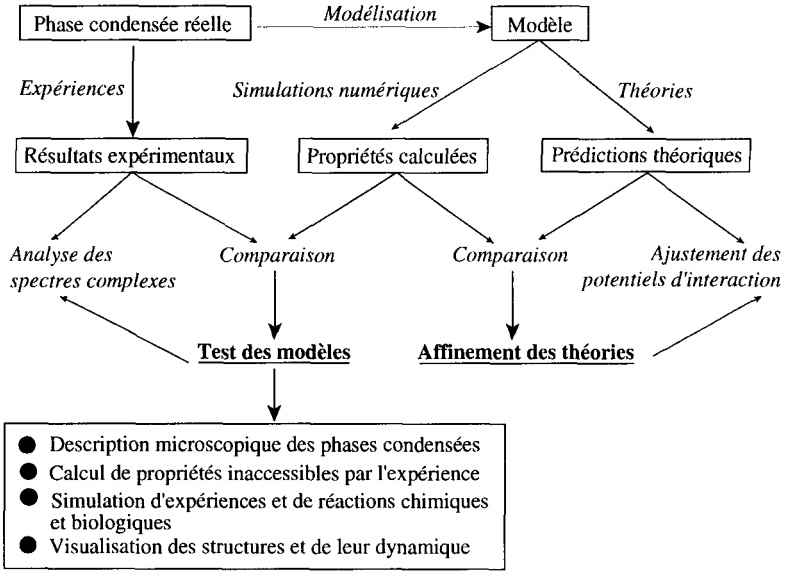


Figure 6.1 : Modélisation comparée à l'expérience et à la théorie.

La simulation peut aussi être utilisée par imbrication dans la théorie et dans l'expérimentation. Pour se limiter à des exemples de cette utilisation déjà cités, on se souviendra des théories de l'état liquide dites de perturbation qui incorporent un état de référence, lequel est un liquide de sphères dures obtenu par modélisation. Pour les méthodes expérimentales, c'est la procédure dite d'affinement qui incorpore des ajustements itératifs dans les déterminations de structures moléculaires complexes par diffusion de rayons X ou de neutrons ou par RMN. Inversement les simulations incorporent systématiquement les connaissances acquises par l'expérience et la théorie : ainsi les configurations initiales des systèmes modèles sont construites d'après les structures des systèmes réels, déterminées par cristallographie, et les expressions des interactions entrant dans les calculs proviennent des théories des forces intermoléculaires.

6.1.1. Cadre

La figure 6.2 donne un aperçu général de la méthodologie des deux grandes méthodes de simulation, Monte Carlo et dynamique moléculaire, anticipant sur leur fonctionnement détaillé, exposé dans les sections 6.2 et 6.3.

Le principe du calcul à partir de modèles impose des conditions d'application assurant à la fois la faisabilité des calculs et leur sens physique : le nombre des particules, le protocole d'échantillonnage des configurations, le calcul statistique des propriétés étudiées, doivent respecter ces deux exigences.

Le *nombre N* des particules est important parce qu'il détermine la taille du système et la durée du calcul, approximativement proportionnelle à N^2 pour un calcul classique et au moins à N^3 pour un calcul quantique faisant intervenir les électrons. Pour une durée de calcul imposée, par exemple quelques heures ou quelques dizaines d'heures selon la puissance de l'ordinateur, le choix d'un grand nombre de particules limite le nombre de configurations échantillonnées, donc la précision des moyennes dans un calcul Monte Carlo, ou la durée d'évolution du système dans un calcul de dynamique moléculaire. Inversement le choix d'un petit nombre de particules permet une excellente précision statistique et l'observation du système sur une longue durée d'évolution, mais sauf dans les cas particuliers d'agrégats ou de systèmes confinés la taille du système est alors trop restreinte pour bien représenter la réalité. Par exemple dans un échantillon cubique de 1 000 particules, 488 d'entre elles sont disposées sur les faces du cube où les forces de cohésion sont différentes de celles agissant sur les molécules internes, de sorte que les molécules en surface ne représentent pas les propriétés de la matière en masse. Il faut dans ce cas recourir à un artifice de calcul très général, l'imposition de conditions périodiques aux limites, présenté dans la section suivante. Pratiquement les calculs actuels considèrent des systèmes de 100 à 10 000 particules.

Il est possible de faire entrer un plus grand nombre de particules dans le calcul en limitant le nombre de *degrés de liberté* qui sont pris en compte pour chaque particule ou pour certaines des particules du système. Ce sera presque toujours le cas par exemple pour les simulations des biomolécules comprenant de 1 000 à 10 000 atomes pour les protéines et jusqu'à 100 000 atomes pour les acides nucléiques, auxquels on doit ajouter parfois quelques milliers de molécules d'eau constituant le solvant en proche contact avec la surface de la molécule.

Le choix des degrés de liberté utiles s'effectue en fonction des propriétés du système auxquelles on s'intéresse. Par exemple on néglige toujours les degrés de liberté intranucléaires correspondant au mouvement des nucléons. Les degrés de liberté électroniques peuvent être remplacés par des coefficients de polarisabilité intervenant dans les potentiels d'interaction. Les mouvements atomiques intramoléculaires peuvent être limités par des contraintes : déplacements selon l'axe d'une liaison, conservation d'angles de liaison. Les atomes eux-mêmes peuvent être remplacés par des groupes d'atomes rigides, tels que des groupes méthyles

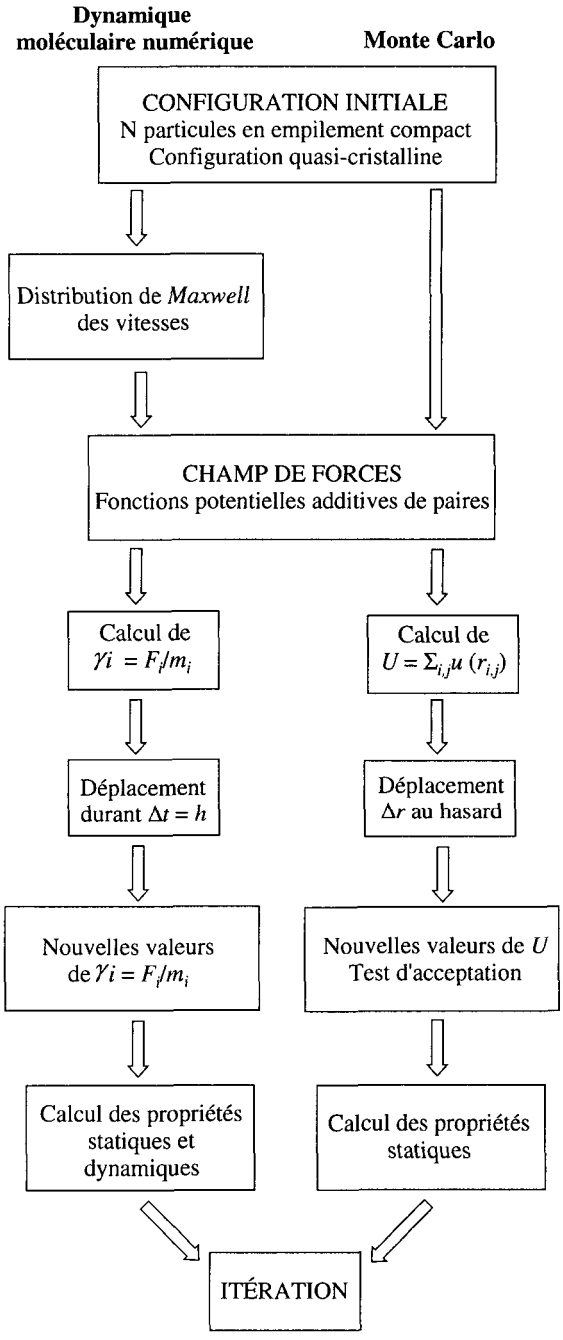

Dynamique moléculaire numérique
Monte Carlo
CONFIGURATION INITIALE
N particules en empilement compact
Configuration quasi-cristalline
Distribution de Maxwell des vitesses
CHAMP DE FORCES
Fonctions potentielles additives de paires
Calcul de $\gamma i = F_i/m_i$
Calcul de $U = \Sigma_{i,j} u(r_{i,j})$
Déplacement durant $\Delta t = h$
Déplacement Δr au hasard
Nouvelles valeurs de $\gamma i = F_i/m_i$
Nouvelles valeurs de U Test d'acceptation
Calcul des propriétés statiques et dynamiques
Calcul des propriétés statiques
ITÉRATION

Figure 6.2

ou des résidus amino-acides sur la chaîne d'une protéine. Le niveau d'approximation adopté doit correspondre au centre d'intérêt de la simulation, selon qu'il porte sur des propriétés très locales ou plus globales du système étudié et sur des mécanismes plus ou moins rapides.

Les progrès dans la complexité des systèmes simulés sont visibles sur une récapitulation chronologique des principales étapes franchies depuis le premier calcul de Monte Carlo portant sur des sphères dures (1953) jusqu'aux modélisations actuelles de biomolécules en solution. Le tableau 6.1 donne un aperçu des résultats obtenus pour une durée d'évolution des systèmes encore assez courte, de 10^{-11} à 10^{-10} s, avec une indication du temps de calcul correspondant évalué en heures de superordinateur actuel. Figure également une évaluation du temps de calcul requis pour l'observation d'une plus longue évolution des systèmes qui permettrait d'accéder à des mécanismes « lents » de temps caractéristiques entre 10^{-8} et 10^{-1} s.

Tableau 6.1 : Progression chronologique dans la complexité des modélisations sur ordinateur. (D'après W.F. van Gusteren et H.J.C. Berendsen, *Computer Simulation of Molecular Dynamics : Methodology, Applications and Perspectives in Chemistry.*)

Système	Durée du système modélisée (s)	Temps d'ordinateur (heures)
Modélisations effectuées		
Liquide monatomique (Ar, 1964)	10^{-11}	1
Eau (1971)	10^{-11}	1
Liquide moléculaire (N_2, 1973)	10^{-11}	1
Petit polymère (1975)	10^{-11}	1
Protéine isolée (1977)	10^{-11}	4
Membrane (1982)	10^{-10}	4
Protéine cristallisée (1983)	10^{-11}	30
ADN hydraté (1986)	10^{-10}	60
Complexe ADN-protéine (1989)	10^{-10}	300
Modélisations projetées		
Grands polymères	10^{-8}	10^{3}
Réactions chimiques	10^{-4}	10^{7}
Intéractions entre macromolécules	10^{-3}	10^{8}
Repliement des protéines	10^{-1}	10^{9}

Les méthodes de simulation explorent l'espace des configurations du système modèle à partir d'une configuration de départ dont l'évolution est suivie par échantillonnage. Dans les méthodes de Monte Carlo l'évolution du système est provoquée artificiellement en engendrant une succession de configurations statistiquement les plus probables. Dans les méthodes de dynamique moléculaire les particules se déplacent spontanément dans le champ de forces où elles se trouvent et on suit leur trajectoire pas à pas au cours du temps. La collection de configurations produites dans l'une et l'autre méthode est forcément limitée : en général elle comprend de 10^3 à 10^4 états. Il est essentiel que ces états soient bien représentatifs du système et pour cela que les états de plus basse énergie potentielle soient représentés avec leur probabilité de présence réelle. En dynamique moléculaire cette condition est remplie naturellement pourvu que la configuration de départ soit elle-même une configuration d'équilibre, ou assez proche, et que la durée d'échantillonnage des configurations voisines soit suffisante. Il peut arriver que des configurations de plus basse énergie restent occultées par une barrière de potentiel qui en rende l'accès peu probable. On peut alors avoir recours à des méthodes spécifiques pour explorer plus complètement et plus rapidement la surface de potentiel : par exemple on procède à une forte augmentation d'énergie cinétique pour surmonter les barrières, suivie d'une trempe, ces deux opérations étant simples à programmer par la modulation des vitesses attribuées aux particules.

Dans un calcul de Monte Carlo la collection des configurations qu'il faut obtenir est l'analogue des échantillons représentatifs utilisés par les instituts de statistique dans les sondages d'opinion : le but est de modéliser le comportement du plus grand nombre en consultant un échantillon limité de sujets. De la même manière un échantillonnage « par importance » sélectionne les états les plus représentatifs du système étudié et leur affecte un poids statistique correspondant au facteur de Boltzman, exp $(- U/kT)$, selon un protocole de tirage au hasard qui est détaillé un peu plus loin dans la section consacrée à la méthode de Monte Carlo (dont la dénomination est due à cette utilisation du hasard).

Les propriétés du système modèle sont reliées aux coordonnées et moments des particules par la mécanique statistique. Celle-ci permet le calcul des moyennes prises sur l'ensemble de tous les états possibles du système en respectant la conservation du nombre de particules N, du volume V (ou parfois de la pression P) et soit de l'énergie totale E, soit de la température T pour les principaux ensembles utilisés en simulation. Selon une terminologie habituelle en mécanique statistique on dénomme « phases » les différents états possibles du système (repérés chacun par 6 N coordonnées et moments) dont la totalité peuple « l'espace des phases » tandis que le passage successif par les différentes phases représente la « trajectoire » du système dans l'espace des phases.

La dynamique moléculaire opère le plus naturellement dans l'ensemble (N, V, E) dit microcanonique qui correspond à un système isolé où l'énergie est fixée au départ, la température fluctuant pendant le calcul jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre. Depuis une dizaine d'années de nouveaux algorithmes ont permis

d'étendre la méthode à des ensembles différents tels que *(N, V, T)*, l'ensemble canonique et *(N, P, T)*, l'ensemble isobarique-isothermique. Dans la méthode de Monte Carlo la température est fixée dès la configuration initiale et l'ensemble correspondant est donc *(N, V, T)*, l'ensemble canonique, qui peut être couplé à un réservoir thermique.

Les moyennes d'ensemble sont restreintes dans chacune des deux méthodes à la collection d'états qu'elles ont engendré. Pour des systèmes ergodiques leurs valeurs doivent être les mêmes pour les deux méthodes, l'ergodicité stipulant que la moyenne temporelle d'une propriété, prise sur les phases successives du système pendant un intervalle de temps suffisant, doit être la même que la moyenne prise à un instant donné sur une distribution d'états bien représentatifs et en nombre suffisant. Selon la méthode de simulation les mêmes moyennes d'ensemble sont donc calculées de deux manières équivalentes et sont figurées par une notation unique entre crochets : $< >$.

Dans le cas de la dynamique moléculaire où l'évolution du système est décrite pas à pas dans le temps, le pas du calcul ayant une durée $h \sim 10^{-14}$ à 10^{-15} s, la valeur moyenne d'une variable dynamique $A(t)$ au cours d'une simulation comprenant n pas de calcul sera :

$$< A> = \frac{1}{n+1} \sum_{k=0}^{n} A\,(k \cdot h)$$

6.1.2. Propriétés calculées

Plusieurs grandeurs thermodynamiques habituelles peuvent être calculées par les deux méthodes et les propriétés de transport peuvent être calculées dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire par les simulations de dynamique moléculaire seulement.

Parmi les propriétés d'équilibre la température, l'énergie interne, la pression et la fonction de distribution radiale sont évaluées couramment durant la simulation et à son terme, à fins de vérification du bon déroulement du calcul et de la vraisemblance physique du modèle, comparé à la réalité.

La *température* $T(t)$ à n'importe quel instant t est obtenue par le théorème d'équipartition à partir de l'énergie cinétique moyenne :

$$<\frac{1}{2}\sum_{i}^{N} m v_i(t)^2> = \frac{3}{2} NkT\,(t) \qquad (6.1)$$

où $v_i(t)$ est la vitesse de l'atome i à l'instant t et k la constante de Boltzman. On voit qu'il est simple de changer l'énergie cinétique pour une valeur correspondant à la température T' en multipliant toutes les vitesses par $\sqrt{(T'/T)}$. C'est une

procédure que l'on utilise fréquemment dans la simulation des biomolécules pour augmenter de manière progressive la température de simulation en procédant par paliers à partir d'une structure d'équilibre à basse température jusqu'à la température physiologique.

L'*énergie interne* comprend deux termes d'origine cinétique et potentielle, ce dernier dépendant uniquement de la configuration. A l'instant t :

$$<U(t)> = \lim_{t'\to\infty} \frac{1}{t'} \int_0^{t'} dt \sum_i^N \sum_j^N u(r_{ij}) = <\sum_i \sum_j u(r_{ij})> \qquad (6.2)$$

où $r_{ij} = r_{ij}(t) = |r_j(t) - r_i(t)|$. L'énergie interne est donc :

$$<E(t)> = <\frac{1}{2}\sum_i^N m\, v_i^2 + \sum_i^N \sum_j^N u(r_{ij})>$$

La *pression* se calcule à partir de l'expression du viriel, obtenue au chapitre précédent (section 5.2.1). En combinant les expressions (5.7) et (6.1) on obtient :

$$<P(t)> = \frac{1}{3V} <\sum_i^N m\, v_i^2 - \sum_i^N \sum_j^N \frac{d\, u(r_{ij})}{d\, r_{ij}} (r_{ij})> \qquad (6.3)$$

La *fonction de distribution radiale g(r)* se calcule en comptant le nombre $n(r,t)$ de particules situées dans une enveloppe sphérique d'épaisseur dr à la distance r d'une particule centrale à l'instant t :

$$\frac{N}{V} g(r)\, 4\pi^2 dr = <n(r,t)> = \lim_{t'\to\infty} \frac{1}{t'} \int_0^{t'} dt\, n(r,t) \qquad (6.4)$$

La *permittivité statique* ε_s se calcule à partir de la somme M des moments dipolaires permanents et induits par l'expression :

$$\varepsilon_s - \varepsilon_\infty = \frac{4\pi}{3\varepsilon_0} \frac{<M^2>}{VkT}$$

Ici M est le moment total de l'échantillon :

$$M = \sum_i \left[m_i + p_i + \sum_{i\neq j} \mu_{ij} \right]$$

Les composantes m_i, p_i et μ_{ij} représentent respectivement les moments dipolaires permanents et induits de la molécule i et les moments à deux corps μ_{ij} créés par les interactions à courte portée entre les molécules i et j (recouvrement, échange et dispersion).

Les *coefficients de transport* (de diffusion, viscosité, conductivité thermique) sont des intégrales des fonctions de corrélations temporelles des variables correspondantes (vitesses, flux, flux d'énergie). Par exemple l'expression du coefficient d'autodiffusion est :

$$D = \lim_{t \to \infty} <[r(t) - r(0)]^2> 6t = \frac{1}{3}\int_0^\infty dt < \vartheta_i(0) \cdot \vartheta_i(t) >$$

où $\vartheta_i(t)$ représente la vitesse de la particule i à l'instant t. D'autres expressions ont été présentées au chapitre 5, avec le formalisme général des fonctions de corrélations temporelles.

Les *fonctions de corrélations temporelles* elles-mêmes se construisent à partir des modélisations en calculant les valeurs successives dans le temps (par exemple tous les dix pas de calcul) d'une propriété déterminée et en formant le produit d'autocorrélation avec sa valeur à l'origine. L'évolution de ce produit dans le temps représente sa fonction de corrélation. Ce sont donc des quantités facilement accessibles dans une simulation par dynamique moléculaire et particulièrement intéressantes à cause de leur signification à l'échelle moléculaire : elles représentent la mémoire conservée par les particules de leurs états antérieurs. Elles apportent ainsi l'information physique sur la persistance des processus moléculaires (tels qu'oscillations, diffusions) et leur interdépendance avec les molécules environnantes (couplages dynamiques, rétroaction du milieu sur les particules).

Certaines propriétés thermodynamiques, telles que l'*entropie*, ne sont pas des moyennes de variables dynamiques : l'entropie est une propriété dépendant de la probabilité de distribution (« densité de phase ») des configurations, et non directement des configurations. On ne peut donc pas la calculer directement à partir d'une simulation, mais elle peut être évaluée par les relations thermodynamiques habituelles à partir de l'énergie ou de la pression.

6.1.3. Utilité

La comparaison entre les résultats de simulations et les résultats théoriques et expérimentaux ajoute beaucoup à la compréhension des mécanismes microscopiques : une fois un bon accord obtenu on peut interpréter les propriétés observées au niveau atomique ou moléculaire par l'étude détaillée des trajectoires des particules dans le système modèle. Mais l'ajustement entre les modèles et les systèmes réels peut aussi avoir un autre objectif qui est de découvrir la forme précise d'un potentiel complexe, par exemple dans le cas des interactions entre les atomes des biomolécules pour lesquelles la forme du potentiel dépend d'une longue série de termes d'origines diverses, y compris des termes d'interaction entre les atomes de la molécule et ceux du solvant. Pour certaines biomolécules ayant des fonctions très spécifiques, telles que les protéines globulaires ayant une fonction enzymatique, la dynamique interne est aussi importante que la structure dans la détermina-

tion des propriétés fonctionnelles. Il y a un intérêt très grand à l'exploration des relations entre fonction, structure et dynamique qui peut se faire de manière systématique à l'aide de systèmes modèles. C'est le cas en particulier pour les mécanismes impliquant une reconnaissance moléculaire, tels que les associations enzyme-substrat, récepteur-ligand ou antigène-anticorps.

On peut situer l'importance des méthodes de simulation en comparant leur domaine d'application à ceux des approches plus anciennes de la mécanique statistique classique et quantique. On voit sur le schéma de la figure 6.3 que ce sont essentiellement les systèmes complexes à N corps, biomolécules et liquides, qui bénéficient de ce nouveau traitement, là où les autres techniques restent inopérantes à cause de la difficulté mathématique des problèmes. En physique des liquides la simulation a renouvelé l'approche théorique il y a trente ans et la compréhension de cet état de la matière est actuellement en plein essor. C'est encore plus vrai pour les biomolécules dont la modélisation est commencée depuis seulement une dizaine d'années et fait l'objet de très nombreux programmes de recherches.

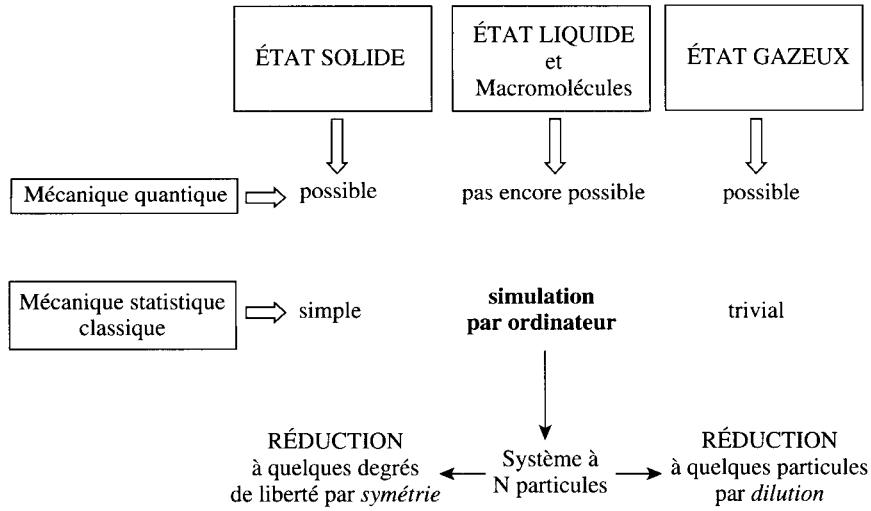


Figure 6.3 : Description statistique des états de la matière. (D'après W.F. van Gusteren et H.J.C. Berendsen, *Computer Simulation of Molecular Dynamics : Methodology, Applications and Perspectives in Chemistry.*)

Enfin, la modélisation apporte une *aide visuelle* considérable à la compréhension de concepts difficiles tels que ceux fondés sur des probabilités, notamment les processus quantiques, ou ceux faisant intervenir le temps. La représentation mentale d'une structure est un exercice auquel nous sommes habitués, mais la représentation du changement de cette structure est déjà plus difficile et celles du taux de changement et des éventuelles évolutions du taux de changement deviennent acrobatiques, alors que ces dérivées successives par rapport au temps sont

essentielles pour la description des systèmes hautement mobiles comme les liquides. La visualisation de structures complexes sous leurs différents angles, avec la possibilité de différencier les atomes par la coloration, de pénétrer et de se déplacer à l'intérieur des structures et de les animer selon différentes échelles de temps, est un facteur de progrès très important pour notre compréhension correcte du monde microscopique. L'amélioration des représentations visuelles et de leur animation est maintenant un domaine de recherche en soi qui se justifie pleinement par son intérêt scientifique, en plus de sa très grande valeur didactique.

6.2. MISE EN ŒUVRE D'UNE SIMULATION PAR DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

6.2.1. Equations du mouvement

Le calcul de base est simple et consiste à engendrer une trajectoire dans l'espace des phases (une suite de configurations) en fonction du temps, par l'intégration numérique des équations du mouvement pour toutes les particules du système. Les équations du mouvement sont les équations de Newton, ou parfois les équations de Langevin dans les simulations dites « stochastiques ».

Ayant choisi un potentiel d'interaction de paires $u(r_{ij})$ on définira simplement :

$$F_i = \sum_{i \neq j} \nabla u\,(r_{ij}) \tag{6.5}$$

et on utilisera la relation

$$\gamma_i = \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i}{m_i} \tag{6.6}$$

équation de Newton du mouvement ou la relation

$$\gamma_i = \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i}{m_i} - \xi_i + \frac{f_i}{m_i}\,, \tag{6.7}$$

équation de Langevin du mouvement.

Dans ces relations on reconnaît les forces F_i agissant sur les particules i de masse m_i, γ_i et ϑ_i étant les accélérations et vitesses, ξ un coefficient de friction et les forces supplémentaires f_i représentant des forces aléatoires. Dans le cas des simulations stochastiques l'énergie introduite par les forces aléatoires est compensée par la perte d'énergie cinétique due au terme de friction. Le calcul du gradient de l'énergie potentielle $u(r_{ij})$ impose que son expression soit une fonction différentiable des coordonnées r_i.

Les équations (6.5) à (6.7) concernent les mouvements de *translation* des particules ; elles peuvent être complétées dans le cas de molécules rigides non sphériques par des équations analogues pour les mouvements de *rotation*. Dans ce cas on repère les sites α de la molécule i sur lesquels s'exercent les couples

$$\Gamma_i = \Sigma_\alpha (r_{i\alpha} - r_i) \cdot F_{i\alpha} = \Sigma_\alpha d_{i\alpha} F_{i\alpha}$$

où r_i est la position du centre de masse, $r_{i\alpha}$ la position du site α et où $d_{i\alpha}$ représente la distance du site au centre de masse, les forces $F_{i\alpha}$ étant les forces intermoléculaires agissant aux sites α. L'utilisation des équations du mouvement pour les couples donne ainsi accès aux trajectoires angulaires des molécules.

Une fois fixées des conditions initiales, les calculs consistent en l'exécution répétée de deux opérations de base :

a) le calcul de la force totale agissant sur chaque particule à un temps donné t ;

b) l'avancement des coordonnées de toutes les particules sous l'action des forces appliquées jusqu'à leurs valeurs prédites au temps ultérieur $t+h$, où h est le « pas » du calcul.

Au cours d'une expérience type le pas h sera de l'ordre de 10^{-14} s et l'intégration s'étendra au total sur environ 10^6 pas, dont 10^2 à 10^3 nécessaires pour la stabilisation, la durée utilisable de l'expérience étant couramment de 10^{-11} à 10^{-10} s. Si l'on s'intéresse à des quantités fluctuant très rapidement, par exemple les mouvements de rotation, le pas doit être réduit jusqu'à 10^{-15} s. La durée d'observation utilisable reste courte comparée aux temps caractéristiques des propriétés macroscopiques, mais au niveau du calcul c'est un temps suffisant pour obtenir les grandeurs thermodynamiques du système et les principales fonctions décrivant les corrélations entre particules dans l'espace et dans le temps.

Les *conditions initiales* définissent une configuration de départ pour les coordonnées et les vitesses des particules, généralement confinées dans une « boîte » dont on verra qu'elle peut constituer la cellule centrale d'un réseau plus étendu. Les coordonnées sont choisies pour correspondre à une densité ou une structure cristalline de basse énergie potentielle, de manière à conférer une valeur élevée au facteur de Boltzmann $\exp[-\beta U(r_{ij})]$, donc une forte probabilité à la configuration de départ dans l'espace des phases. Le plus souvent on choisit le nombre N des particules et leur disposition dans la boîte de façon à constituer un réseau adapté à l'ordonnancement naturel des particules. Par exemple, l'argon cristallisant dans un réseau cubique à faces centrées, on choisira une boîte cubique avec $N = 4n^3$, où n^3 est le nombre total de mailles et 4 le nombre de molécules par maille : ce qui explique qu'on trouve souvent des nombres N tels que 108, 256, 500 ou 864 particules. S'il s'agit d'un réseau cubique, comme c'est le cas pour les cristaux des métaux alcalins, on prendra plutôt des valeurs de $N = 2n^3$. Les vitesses sont attribuées aux N particules de la boîte selon une distribution de Maxwell qui centre la distribution des vitesses autour d'une valeur ϑ_0 choisie en fonction de l'énergie cinétique que l'on veut donner aux particules, une méthode indirecte pour fixer la température du système.

6.2.2. Conditions aux limites

Une fois les particules en mouvement, elles se déplacent dans la boîte et celles qui sont les plus proches des bords finissent par en sortir. Il faut alors soit imposer des contraintes aux surfaces pour empêcher cette évaporation, soit utiliser une méthode pour récupérer les transfuges en les réintégrant dans la boîte. C'est ce que l'on réalise avec les conditions périodiques, un artifice de calcul permettant d'éliminer les discontinuités aux surfaces en simulant un système infini.

Supposons la boîte de simulation cubique, de côté L, et entourons-la de cubes images semblables, soit 26 cubes, chaque particule de la boîte ayant une image translatée de $\pm L$ dans chacune des trois directions. Au total il y a ainsi 27 cellules, y compris la boîte d'origine au centre. Au cours de la simulation, lorsqu'une particule se déplace dans la boîte centrale, ses images dans les 26 cubes périphériques se déplacent exactement de la même manière, de sorte que si une particule quitte la boîte, une particule image entre simultanément par la face opposée. Les conditions périodiques sont les mêmes pour les cellules images que pour la boîte centrale, de sorte que la couche suivante comprend 98 cellules, et de proche en proche c'est un réseau infini de cellules qui est ainsi constitué. Un arrangement bidimensionnel de ce type est représenté sur la figure 6.4.

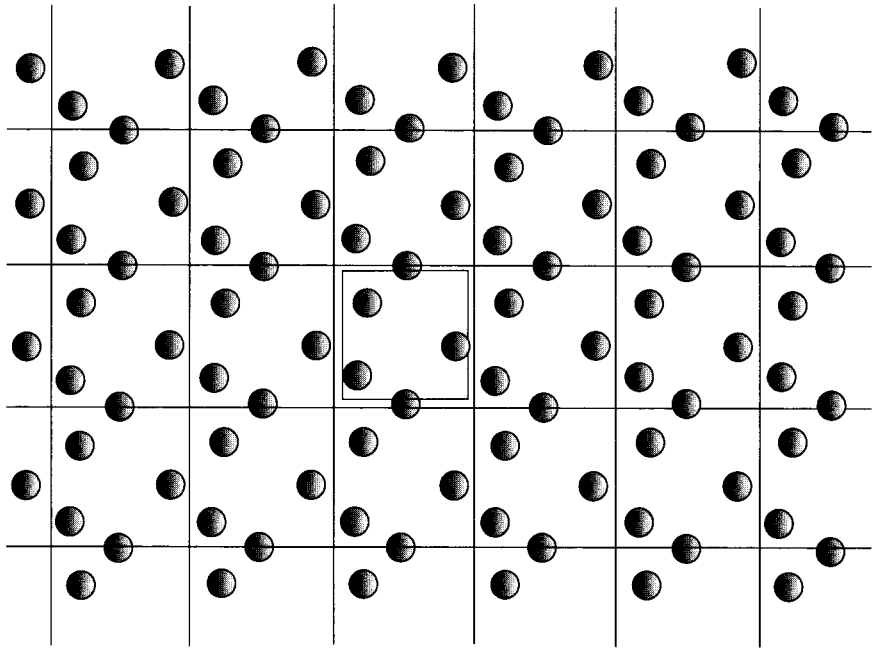


Figure 6.4 : Réseau périodique à deux dimensions.

On peut se représenter mentalement le système comme s'il était enroulé sur lui-même en forme de tore. Dans un tel anneau les côtés sont repliés l'un contre l'autre deux par deux et c'est la même particule qui sort par l'un et entre par l'autre, sans qu'il soit nécessaire de construire des répliques extérieures ni des particules images. En poursuivant cette analogie, une autre structure à deux dimensions finie, continue et sans limites est la surface d'une sphère : effectivement il a été proposé d'adopter cette géométrie pour des calculs de simulation. La topologie serait analogue pour un système en trois dimensions qui serait alors la surface d'un hypertore ou d'une hypersphère, avec la complication de devoir calculer dans une géométrie non Euclidienne. Eventuellement, l'avantage de supprimer le cloisonnement d'un réseau serait de mieux représenter les milieux uniformes tels que les liquides.

Il peut être plus intéressant d'utiliser d'autres formes de cellules que cubiques. D'une part, pour vérifier que la réticulation introduite artificiellement n'intervient pas dans le calcul des propriétés du milieu. De ce point de vue, un premier test utile consiste à refaire la simulation avec des dimensions de cellules cubiques différentes (en maintenant une densité de particules identique). D'autre part, une autre forme peut être plus avantageuse quant au nombre même des particules à prendre en compte. C'est le cas par exemple quand on simule une protéine globulaire environnée de solvant (généralement l'eau). Une boîte de simulation de forme plus proche de la sphère permet dans ce cas de réduire considérablement le nombre de molécules de solvant nécessaires pour compléter le volume de la boîte autour de la protéine dissoute. La figure 6.5 illustre deux géométries de cellules plus proches de la sphère parfois utilisées : l'octaèdre tronqué et le dodécaèdre rhombique.

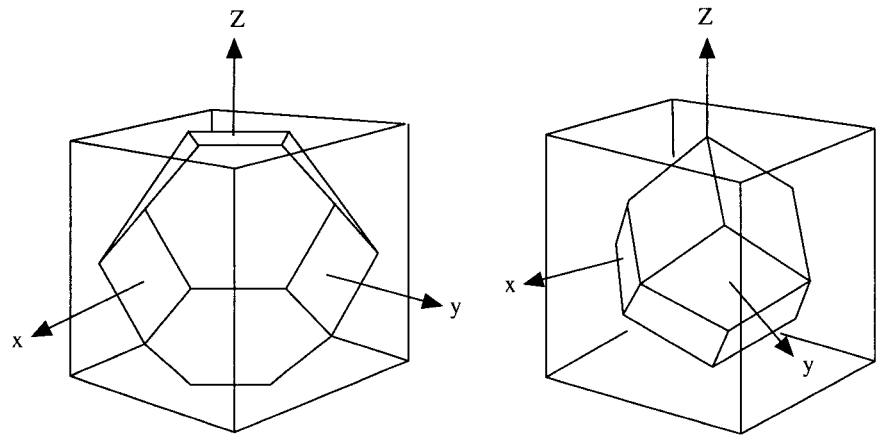


Figure 6.5 : Cellules centrales polyédriques. (D'après M.P. Allen et D.J. Tiddesley, *Computer Simulation of Liquids.*)

Chaque particule de la cellule centrale interagit en principe avec toutes les autres du réseau périodique. Cependant pour ne pas allonger inutilement les calculs on ne prend en compte que les interactions entre particules éloignées de moins d'une certaine distance déterminée selon une convention, généralement soit la convention d'image minimum, soit la convention de troncature sphérique.

La *convention d'image minimum* consiste à calculer les interactions pour chaque particule de la boîte de simulation en supposant une cellule imaginaire centrée sur la particule considérée, de même taille et de même géométrie que la boîte centrale. Cette cellule comprend ainsi à la fois des particules de la boîte de simulation et des particules images appartenant aux cellules images du réseau, comme illustré sur la figurte 6.6.

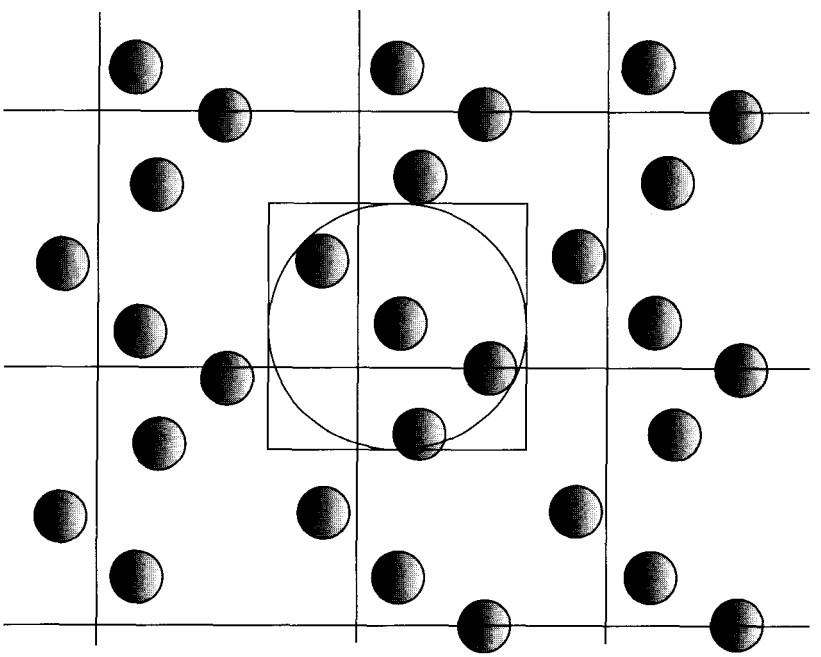


Figure 6.6 : Conventions d'image minimum et de troncature sphérique.

Les interactions sont calculées entre la particule choisie et chacune des N-1 particules situées dans la boîte fictive où elle est centrée, y compris les particules images. Ce procédé revient à une troncature du potentiel à la surface de la boîte fictive. Les calculs d'interaction sont répétés de la même manière pour chacune des N particules de la boîte de simulation, ce qui correspond à 1/2 $N(N\text{-}1)$ termes au total, encore un très grand nombre pour une boîte contenant environ 1 000 particules.

La *convention de troncature sphérique* consiste à centrer une sphère d'interaction de rayon r_t, rayon de troncature, autour de chacune des particules et à ne prendre en considération que les particules ou images situées à l'intérieur de cette sphère. Typiquement r_t est choisi de l'ordre de $L/2$ ou inférieur, correspondant à environ trois diamètres moléculaires, jamais supérieur à $L/2$ pour garantir qu'il n'y ait pas plus d'une image de chaque particule prise en compte. Par rapport à la convention précédente celle-ci réalise une économie dans le nombre de particules prises en compte d'un facteur au moins $4\pi r_t^3/3L^3$, non négligeable.

Une question importante est de savoir dans quelle mesure les propriétés d'un système comportant un millier de particules, donc assez petit et répété avec une périodicité étendue à l'infini, sont véritablement représentatives du système macroscopique que ce modèle simule. Il n'y a pas de réponse absolue car cela dépend beaucoup du potentiel intermoléculaire et des phénomènes concernés. Une indication peut être obtenue par une suite d'essais faisant systématiquement varier N et scrutant l'apparition d'une tendance systématique éventuelle.

Pour des potentiels à très courte portée (sphères dures) les propriétés de l'échantillon ne dépendent plus de N au-dessus d'une centaine de particules, les erreurs restantes étant du même ordre de grandeur que les incertitudes statistiques inhérentes au calcul. Pour des potentiels du type Lennard-Jones 6-12, des boîtes de dimensions voisines de six à huit diamètres moléculaires, comme évoqué plus haut, sont suffisantes pour masquer la périodicité du modèle. Par contre si le potentiel est à longue portée, par exemple en $1/r^3$ ou $1/r^2$, il y aura une interaction sensible entre les particules et leurs images, imposant au système la symétrie artificielle du réseau périodique : dans ce cas il faut utiliser des méthodes de sommation spécifiques, telles que la méthode d'Ewold décrite à la section 6.4.6.

Cependant il reste tout à fait remarquable, et cela a été une heureuse surprise apportée par les premières simulations, que les propriétés de systèmes complexes comprenant de l'ordre de 10^{23} particules puissent être aussi précisément calculées à l'aide de modèles comprenant moins de 10^3 particules. Il demeure toutefois des limitations imposées par la petite taille des modèles, incitant à étendre le nombre de particules traitées pour l'étude de certaines propriétés. Ainsi, l'utilisation de conditions périodiques empêche l'apparition des fluctuations de longueurs d'onde plus grandes que la dimension L de la cellule de simulation, donc l'étude de systèmes à l'approche des transitions de phases ou des points critiques, ou l'étude des phonons de grandes longueurs d'onde dans les solides. Par exemple pour $N = 864$ d'un système représentant l'argon près du point triple, la longueur L est d'environ 30 Å, correspondant à un nombre d'ondes accessible minimum de 0.2 $Å^{-1}$, précisément le domaine où les effets collectifs commencent à se manifester sous forme d'ondes acoustiques propagatives.

Une autre limitation porte sur les échelles de temps accessibles : on doit se limiter à des temps inférieurs à $\tau = L/\vartheta_s$, où ϑ_s est la vitesse du son. Pour des temps plus longs, une perturbation qui se produirait dans une région de la boîte pourrait la traverser et rentrer par la face opposée, produisant une récurrence para-

site. Dans l'exemple précédent de 864 atomes d'argon le temps limite correspondant est $\tau = 5.10^{-12}$ s. On ne peut donc pas étudier de phénomènes dynamiques ayant des temps de corrélation supérieurs à cette durée.

6.2.3. Algorithmes

Les équations (6.5) et (6.6) déterminent complètement la dynamique d'un système à partir du potentiel de paires $u(r_{ij})$. Compte tenu des approximations inévitables, dont nous venons de voir un exemple dû à la limitation de la taille, une autre étant l'additivité supposée des potentiels de paires, des équations telles que (6.7) permettent de réintroduire certaines propriétés collectives (ici la friction et les fluctuations) dans les équations du mouvement. La résolution numérique de telles équations suppose un calcul itératif, où la configuration à l'instant t_{n+1} se déduit de celle à l'instant antérieur t_n par un algorithme répété pas à pas. Le pas h, incrément de temps entre deux calculs successifs, peut être ajusté selon la propriété calculée, mais il doit toujours rester très inférieur à la durée d'un déplacement d'amplitude égale à un diamètre moléculaire.

Les algorithmes employés sont du type prédicteur-correcteur, ou le plus souvent du type prédicteur ouvert.

Il y a quatre opérations de base dans un calcul de type *prédicteur-correcteur* :

1) Une prédiction des positions r_{n+1}, vitesses v_{n+1}, et accélérations γ_{n+1} au temps $t_{n+1} = t_{n+h}$ à partir des valeurs antérieures r_n, v_n et γ_n. La prédiction s'effectue par un développement en série de Taylor au troisième ordre par rapport au temps :

$$r_{n+1} = r_n + h\vartheta_n + \frac{h^2}{2}\gamma_n + \frac{h^3}{6}c + \ldots$$

$$\vartheta_{n+1} = \vartheta_n + h\gamma_n + \frac{h^2}{2}c + \ldots$$

$$\gamma_{n+1} = \gamma_n + hc + \ldots$$

où c est la dérivée troisième de r, constante dans cette limitation au troisième ordre.

2) A partir des coordonnées avancées r_{n+1}, une évaluation des nouvelles forces par les équations (6.5) et des nouvelles accélérations à partir des équations (6.6).

3) A partir des nouvelles accélérations, une correction des valeurs prédites en (1) pour les vitesses et les positions.

4) Le calcul des valeurs instantanées des propriétés auxquelles on s'intéresse : énergie, température, pression, diverses fonctions, stockées en vue du calcul ultérieur de leurs valeurs moyennes.

Eventuellement on renouvelle une itération à partir des valeurs corrigées en (3) pour le temps t_{n+1}, ou bien on avance au temps t_{n+2}, selon le degré de précision

recherché. L'opération de très loin la plus longue est le calcul des forces impliqué en (2). A cause de cela il faut avoir un pas suffisamment petit et une méthode de correction en (3) suffisamment bonne pour ne pas avoir à faire des itérations multiples, sans quoi la méthode consomme trop de temps de calcul.

Les algorithmes du type *prédicteur ouvert* calculent les nouvelles configurations directement à partir des solutions des équations du mouvement et des positions dans la configuration antérieure. Le plus utilisé est l'algorithme de Verlet et sa variante dite « saut de grenouille ».

Les coordonnées sont développées en série de Taylor aux temps $t_{n+1} = t_{n+h}$ et $t_{n-1} = t_{n-h}$:

$$r_{n+1} = r_n + h\vartheta_n + \frac{h^2}{2}\gamma_n + \frac{h^3}{6}c + \ldots$$

$$r_{n-1} = r_n - h\vartheta_n + \frac{h^2}{2}\gamma_n - \frac{h^3}{6}c + \ldots$$

La somme de ces deux séries donne une relation d'avancement exacte jusqu'au terme d'ordre 4 :

$$r_{n+1} = 2r_n - r_{n-1} + h^2\gamma_n$$

Les vitesses ne sont pas utilisées pour le calcul de la trajectoire mais on peut les obtenir pour le calcul de l'énergie cinétique par une relation exacte jusqu'à l'ordre 2 :

$$\vartheta_n = (r_{n+1} - r_{n-1}) / (2h)$$

Le saut de grenouille est un algorithme équivalent mais qui fait intervenir explicitement les vitesses. Comme dans l'algorithme précédent on calcule d'abord $r(t)$ et $\gamma(t)$ à partir des équations du mouvement. Puis on calcule la vitesse à mi-pas au temps $t + h/2$ en fonction de la vitesse à mi-pas précédente au temps $t - h/2$, selon la relation :

$$\vartheta\left(t + \frac{h}{2}\right) = \vartheta\left(t - \frac{h}{2}\right) + h\gamma(t)$$

L'opération suivante est le calcul de la position au temps $t + h$:

$$r(t+h) = r(t) + h\vartheta\left(t + \frac{h}{2}\right)$$

Les positions et les vitesses sont donc incrémentées à tour de rôle en avance les unes par rapport aux autres, d'où le nom de l'algorithme. Les vitesses à l'instant t peuvent être stockées au cours du calcul d'après la relation :

$$\vartheta(t) = \frac{1}{2}\left[\vartheta\left(t + \frac{h}{2}\right) + \vartheta\left(t - \frac{h}{2}\right)\right]$$

Il est possible d'adapter ces différents algorithmes à des équations du mouvement modifiées par l'inclusion de forces supplémentaires. C'est le cas pour la *dynamique moléculaire stochastique* qui incorpore une force de friction et une force aléatoire, selon l'équation de Langevin. Un algorithme tel que le saut de grenouille s'adapte très bien par l'addition de termes supplémentaires correspondant aux forces ajoutées. Dans la modélisation des biomolécules en solution, la dynamique stochastique est souvent avantageuse pour représenter l'effet du solvant sans prendre en compte explicitement toutes les molécules. Par ailleurs dans le traitement des biomolécules, et plus généralement des macromolécules, il est souvent indispensable de réduire le nombre des degrés de liberté traités dans le calcul, à cause du grand nombre d'atomes et de la complexité du potentiel. Une méthode permettant cette simplification consiste à introduire des forces particulières dans l'algorithme, ajustées pour maintenir les atomes selon certains axes ou dans des configurations conservant la géométrie des liaisons intramoléculaires : c'est la méthode dite des contraintes.

6.2.4. Méthode des contraintes

Pour la majorité des molécules polyatomiques, la flexibilité et l'interconversion entre plusieurs conformations moléculaires sont couplées aux interactions moléculaires et jouent par là un rôle important dans les propriétés thermodynamiques des phases condensées. Il n'est donc pas réaliste de négliger le couplage entre les degrés de liberté intramoléculaires d'élongation, de pliage ou de torsion et les interactions intermoléculaires.

L'approche la plus naturelle serait de considérer les atomes constitutifs des molécules comme indépendants et soumis aux forces intramoléculaires (liaisons chimiques) maintenant la géométrie des molécules. Pratiquement la difficulté pour réaliser un tel programme vient de la différence de portée et d'intensité entre les potentiels intramoléculaires et intermoléculaires. Il en résulte des modes de vibration moléculaires à beaucoup plus hautes fréquences que les modes de translation et de rotation, qui demeurent les plus intéressants pour le calcul des propriétés macroscopiques du système. Autrement dit, on se voit obligé de traiter avec une seule méthode deux échelles de temps trop séparées : si l'on veut prendre en compte exactement les modes de haute fréquence, on se trouve obligé de prendre un pas de calcul très court, de manière à échantillonner les vibrations rapides, rendant la longueur du calcul prohibitive.

La méthode des contraintes permet d'imposer une rigidité partielle et sélective aux molécules du système en ne traitant que certains modes de déformation, les plus pertinents pour les interactions intermoléculaires et la dynamique dans le fluide, et dont les fréquences restent peu élevées (quelques centaines de cm^{-1}). Ces contraintes sont des forces imposées directement aux atomes pour les maintenir dans une configuration géométrique déterminée. Elles prennent la forme de

conditions restrictives telles que conserver une distance entre atomes égale à la longueur moyenne de liaison, maintenir un atome le long d'un axe défini par deux autres atomes de la molécule, fixer la configuration triangulaire d'une séquence de trois atomes. Ces conditions s'expriment par des relations vectorielles entre les coordonnées des différents atomes, introduites dans l'algorithme de résolution des équations du mouvement.

On peut considérer, à titre d'exemple, une molécule triatomique comme H_2O dont on décide de fixer les longueurs des deux liaisons O-H, tout en laissant varier l'angle H-O-H, donc la distance H-H. Numérotons respectivement $i = 1, 2, 3$ les trois atomes H, O, H. Leurs distances instantanées sont :

$$r_{12}(t) = |r_1 - r_2|, \quad r_{23}(t) = |r_2 - r_3|, \quad r_{13}(t) = |r_1 - r_3|$$

On désire que les longueurs de liaisons d_{12} et d_{23} vérifient les relations :

$$r_{12}^2(t) - d_{12}^2 = 0, \quad r_{23}^2(t) - d_{23}^2 = 0$$

Il faut donc rechercher dans l'algorithme la variation des distances intramoléculaires dans le temps et imposer une force supplémentaire qui maintienne les liaisons 1-2 et 2-3 à longueur constante. Cette force, G, est ajoutée à la force systématique F dérivant du potentiel interatomique total, de sorte que l'équation du mouvement est :

$$F + G = m\gamma(t)$$

Reprenons l'algorithme de Verlet donnant la variation de position :

$$r_i^0(t+h) = 2r_i^0(t) - r_i^0(t-h) + h^2\gamma(t)$$

où l'indice 0 marque qu'il s'agit du système sans contrainte. L'application de la contrainte introduit un nouveau terme dans l'algorithme :

$$r_i(t+h) = r_i^0(t+h) + h^2 \frac{g_i(t)}{m_i}$$

où les composantes g_i de G peuvent s'exprimer en fonction de deux coefficients de proportionnalité aux distances interatomiques :

$$g_1 = \lambda_{12} r_{12}, \quad g_3 = -\lambda_{23} r_{23}, \quad g_2 = \lambda_{23} r_{23} - \lambda_{12} r_{12}$$

La nouvelle expression de la position à l'instant $t+h$ devient pour chaque atome :

$$\begin{aligned} r_1(t+h) &= r_i^0(t+h) + h^2\frac{\lambda_{12}r_{12}(t)}{m_1} \\ r_2(t+h) &= r_2^0(t+h) + h^2\frac{\lambda_{23}r_{23}(t)}{m_2} - h^2\frac{\lambda_{12}r_{12}(t)}{m_2} \\ r_3(t+h) &= r_3^0(t+h) + h^2\frac{\lambda_{23}r_{23}(t)}{m_3} \end{aligned} \qquad (6.8)$$

D'où pour les distances interatomiques :

$$r_{12}(t+h) = r_{12}^0(t+h) + h^2\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)\lambda_{12}r_{12}(t) - h^2\frac{\lambda_{23}r_{23}(t)}{m_2}$$

$$r_{23}(t+h) = r_{23}^0(t+h) - h^2\frac{\lambda_{12}r_{12}(t)}{m_2} + h^2\left(\frac{1}{m_2}+\frac{1}{m_3}\right)\lambda_{23}r_{23}(t)$$

On écrit maintenant que les modules carrés des distances vérifient les relations

$$r_{12}^2(t+h) = r_{12}^2(t) = d_{12}^2$$

et

$$r_{23}^2(t+h) = r_{23}^2(t) = d_{23}^2$$

On obtient ainsi des équations quadratiques définissant les coefficients λ_{12} et λ_{23}, que l'on calcule par itérations et que l'on réintroduit dans les équations d'avancement (6.8).

L'ensemble de ces opérations, bien que fastidieuses dans leur détail, consomme peu de temps de calcul. La méthode est donc d'un emploi très général pour les molécules polyatomiques.

6.2.5. Simplifications et vérifications

A temps total de calcul égal, la précision ou la durée de simulation du système peuvent être accrues si le temps de calcul par particule est réduit. Des simplifications ont donc été mises au point pour gagner du temps de calcul sans sacrifier l'exactitude : deux exemples en sont la liste de voisines et le pas multiple.

La *liste de voisines* repose sur l'observation que parmi les molécules de l'extérieur entrant dans la sphère de troncature pendant une courte durée, soit quelques pas de calcul, la grande majorité se trouve localisée à l'intérieur d'une couronne sphérique d'épaisseur limitée entourant la sphère de troncature. Partant de là on construit une telle couronne en se fixant un rayon de voisinage $r_v > r_t$, choisi de manière à doubler approximativement le nombre de molécules dans la sphère de

voisinage par rapport à celles dans la sphère de troncature : par exemple si $r_t = 2.5\ \sigma$ on peut prendre $r_v = 3.3\ \sigma$. Le gain de temps de calcul est réalisé sur le temps de test des distances intermoléculaires, temps passé à rechercher quelles sont les paires en interaction à une distance $< r_t$. Au lieu de tester toutes les distances par rapport à la molécule centrale on se contente de tester celles avec les molécules contenues dans la couche de voisinage, dont on a mémorisé une liste. On considère que cette liste reste valable pendant un intervalle de temps nh égal à quelques pas de calcul, puis on la remet à jour. Pour estimer n on se base sur le temps de traversée de l'épaisseur de la couronne, soit $\tau = (r_v - r_t)/\vartheta$, si ϑ est la vitesse moyenne des molécules. Pratiquement on se limite à un intervalle $\tau/2$ pour tenir compte du déplacement de la molécule centrale, de sorte que le nombre de pas pendant l'intervalle entre deux remises à jour est $n = \tau/2h$, en général $n \sim$ dix à vingt pas. Cette technique due à Verlet permet un gain de temps appréciable, proportionnel à N^2.

Le *pas multiple* est fondé lui aussi sur une observation du comportement physique du milieu : la diversité des échelles de temps entre les processus très locaux, très rapides, et les processus plus globaux, plus lents. De ce fait le champ de forces agissant sur une molécule centrale peut se décomposer suivant plusieurs échelles de temps caractéristiques des différentes forces agissantes. Les forces fluctuant lentement, F_l, peuvent être moins souvent réévaluées que les forces rapidement variables, F_r .

Par exemple dans un liquide, si on considère les couches successives de molécules autour d'une molécule centrale, celle-ci est soumise à une force intense et rapidement variable du fait de ses collisions incessantes avec les molécules de la couche primaire. Simultanément elle est soumise à une force moins intense et plus lentement variable due aux molécules plus éloignées de la couche secondaire. Dans le calcul, les forces rapides F_r sont évaluées à chaque pas, comme d'habitude, mais seulement pour les molécules de la première couche, tandis que pour les forces lentes on utilise un développement en série dans le temps, maintenu pendant un nombre n de pas de calcul de durée h :

$$F_l(t_0 + kh) = F_l(t_0) + F_l'(t_0) \cdot k \cdot h + F_l''(t_0)\frac{k^2h^2}{2!} + \ldots \text{ où } k = 1, 2 \ldots n-1$$

Après n pas on réexamine la structure locale et on recalcule les forces dues à la couche secondaire et leurs dérivées successives, puis on recommence un nouveau cycle de n pas, avec en général $n \sim 10$. Comparant un calcul à pas multiple de ce type, où le développement est limité au troisième ordre et pour un liquide monoatomique, avec un calcul complet non modifié, on observe des trajectoires (positions et vitesses) des particules identiques à 10^{-15} près après 1 000 pas de calcul.

Dans les simulations de macromolécules ou de biomolécules, cette méthode constitue une alternative à la méthode des contraintes, permettant de traiter simultanément les vibrations de haute fréquence des atomes liés par covalence dans la chaîne et les interactions plus lentement variables entre portions plus éloignées de la chaîne ou entre atomes de molécules distinctes.

On voit que le choix de plusieurs paramètres entre dans la mise au point d'un calcul de dynamique moléculaire : la taille, les conditions périodiques, le rayon de troncature, le pas du calcul, la configuration de départ ... Il est donc nécessaire de procéder à des *vérifications* du calcul, qui ne portent pas seulement sur des comparaisons au niveau des résultats. En cours de simulation même certaines propriétés générales doivent être vérifiées : la réversibilité microscopique, la conservation de l'énergie et du moment, le maintien d'une température constante.

La *réversibilité.* Si, à un instant donné, on inverse toutes les vitesses des particules, le calcul doit se dérouler à l'envers pendant un nombre de pas égal à ceux parcourus dans le sens direct, puis on doit retrouver la configuration initiale. La différence éventuelle doit correspondre aux approximations du calcul numérique.

La *conservation.* Dans l'ensemble microcanonique où opère la dynamique moléculaire, l'énergie et le moment sont des quantités conservées. Les fluctuations instantanées doivent donc se stabiliser autour d'une valeur moyenne constante : une dérive systématique de l'énergie totale caractérise une erreur dans le fonctionnement ou dans les paramètres du calcul. Par exemple un pas de calcul trop long ou un rayon de troncature trop faible produisent des dérives de l'énergie. Il peut aussi se produire qu'au lieu d'une dérive progressive on observe une remontée brutale d'énergie dès le début de la simulation : cela peut être le signe de configurations initiales défecteuses, telles que le recouvrement de particules provoquant des interactions intenses.

La *température.* Elle peut être échantillonnée constamment pendant le déroulement du calcul par l'intermédiaire des vitesses et de l'énergie cinétique et donne une indication de l'état d'équilibre. Après une période de fluctuations d'amplitude progressivement décroissante, elle doit se stabiliser à une valeur constante indiquant que l'équilibre est atteint. On utilise aussi ce test pour procéder à des élévations de température par paliers successifs et éviter ainsi la création de points chauds instables à l'intérieur du système.

6.3. MISE EN ŒUVRE D'UNE SIMULATION DE TYPE MONTE CARLO

Au lieu de rechercher une configuration stable et de la laisser évoluer spontanément dans l'espace des phases, en espérant que sa trajectoire parcourt bien les états d'équilibre successifs du système, la méthode de Monte Carlo recherche *a priori* les états de basse énergie parmi tous ceux possibles, en partant du principe qu'ils sont statistiquement les plus probables, donc les plus peuplés, donc les plus représentatifs du système. C'est ce que l'on nomme un échantillonnage « par importance ». Pour créer l'échantillon représentatif on définit une loi de probabilité basée sur l'énergie potentielle des différents états du système et on calcule cette énergie à partir d'un potentiel intermoléculaire additif de paires. Pour un protocole d'échantillonnage donné, c'est ainsi le réalisme du potentiel intermoléculaire choisi, y compris quant à l'approximation d'additivité, qui détermine la fidélité du système modèle par rapport à la réalité physique. On utilise souvent

cette propriété pour faire un ajustement préliminaire du potentiel par Monte Carlo, avant d'entamer le corps du calcul principal par l'une des deux méthodes, dynamique moléculaire ou Monte Carlo.

Les systèmes modélisés sont comparables à ceux traités par la méthode de dynamique moléculaire : même nombre de particules entre 100 et 10 000, contenues dans une cellule centrale assortie de conditions aux limites périodiques. Cependant on se place maintenant dans un état d'équilibre thermique, la température étant prédéterminée et commune à toutes les particules. On fixe également la densité, ce qui place le système dans le cadre d'un ensemble *canonique* où N, V et T restent constants. La méthode consiste à produire un grand nombre de configurations du système et à utiliser la collection des configurations produites comme base de calcul des propriétés statiques sous forme de moyennes d'ensemble. La condition pour que la collection des configurations représente effectivement un ensemble, utilisable pour le calcul statistique, est double : il faut que l'échantillonnage comprenne les états les plus importants, ceux de basse énergie, et que la probabilité des différentes configurations produites reste proportionnelle au facteur de Boltzmann qui lui est associé, $\exp(-\beta U_N)$, U_N étant l'énergie potentielle de cette configuration et $\beta = 1/kT$.

Partant d'une configuration initiale donnée, la méthode consiste à changer pas à pas les coordonnées de N molécules de la cellule. On procède par essais en produisant des petits déplacements molécule par molécule, en ajoutant des petits incréments choisis au hasard aux coordonnées d'une molécule. La taille des déplacements doit être telle que dans la limite de la totalité des déplacements produits, l'espace disponible pour chaque molécule ait été assez complètement exploré. Si ce déplacement fait sortir la molécule de la cellule centrale, son image dans une des cellules voisines entre et prend sa place, de sorte que le nombre total de molécules reste constant. Ayant créé un déplacement élémentaire de l'état n vers l'état $n+1$, on calcule la variation d'énergie $\Delta U_N = U_N^{n+1} - U_N^n$ produite par cet essai par rapport à la configuration antérieure. Il n'est pas nécessaire pour cela de calculer à chaque fois toutes les interactions dans le système, il suffit de calculer pour la molécule choisie les interactions à l'intérieur de sa sphère de troncature, avant et après un déplacement au hasard, et de faire la différence entre les énergies correspondantes.

La différence d'énergie ΔU_N est ensuite utilisée comme critère d'acceptation ou de rejet de la nouvelle configuration. Si le déplacement ne modifie pas l'énergie ou la diminue, il est accepté et on recommence l'opération à partir de cette nouvelle configuration. Si l'énergie augmente, la nouvelle configuration n'est acceptée que dans une proportion de cas déterminée par le rapport des probabilités p_n et p_{n+1} de chacun des deux états successifs n et $n+1$, soit :

$$\frac{p_{n+1}}{p_n} = \frac{\exp(-\beta U_N^{n+1})}{\exp(-\beta U_N^n)} = \exp(-\beta \Delta U_N)$$

Pour obtenir cette proportion dans les déplacements du deuxième type (augmentant l'énergie), on choisit au hasard un nombre R parmi une distribution homogène de valeurs sur l'intervalle (0,1) et les nouvelles configurations ne sont acceptées que si $\exp(-\beta\Delta U_N) > R$. Autrement on retourne à la configuration de départ, puis on poursuit l'échantillonnage avec un nouvel essai. Pour chaque déplacement du deuxième type créé on tire un nouveau nombre R au hasard. Cette étape du protocole, qui a valu son nom à la méthode, est illustrée sur la figure 6.7.

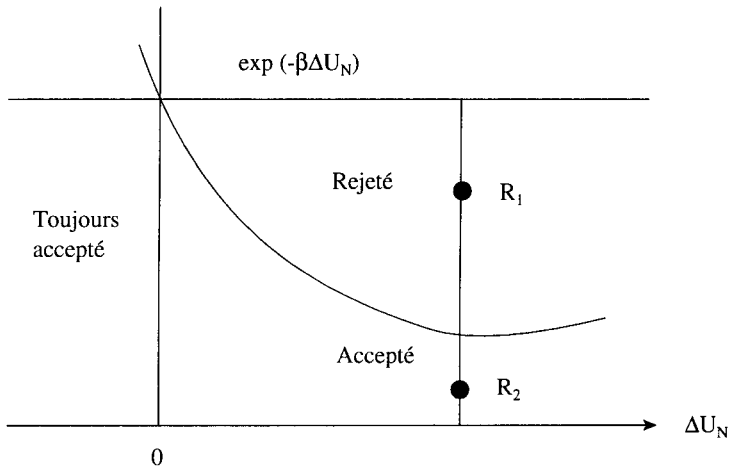


Figure 6.7 : Test d'acceptation. (D'après M.P. Allen et D.J. Tiddesley, *Computer Simulation of Liquids.*)

On crée ainsi une chaîne markovienne de configurations (où le résultat de chaque essai ne dépend que du résultat de l'essai précédent) avec une probabilité de chaque configuration toujours proportionnelle à son facteur de Boltzmann $\exp(-\beta U_N)$. En effet si $U^n < U^{n+1}$ le transfert de l'état n vers $n+1$ se fait toujours avec une probabilité $\exp(-\beta\Delta U_N)$ tandis que le transfert de $n+1$ vers n se fait toujours avec une probabilité 1, de sorte que, à l'équilibre où il y a autant de transferts dans un sens que dans l'autre, on a la relation :

$$p_n \times \exp(-\beta\Delta U_N) = p_{n+1} \times 1$$

soit

$$\frac{p_{n+1}}{p_n} = \exp(-\beta\Delta U_N) = \frac{\exp(-\beta U_N^{n+1})}{\exp(-\beta U_N^n)}$$

Un grand nombre de déplacements est ainsi produit : entre 10^3 à 10^7 par particule selon la précision recherchée, soit pour 10^2 à 10^3 particules quelques 10^6 à 10^{10} déplacements au total, avec un taux d'acceptation qui varie généralement

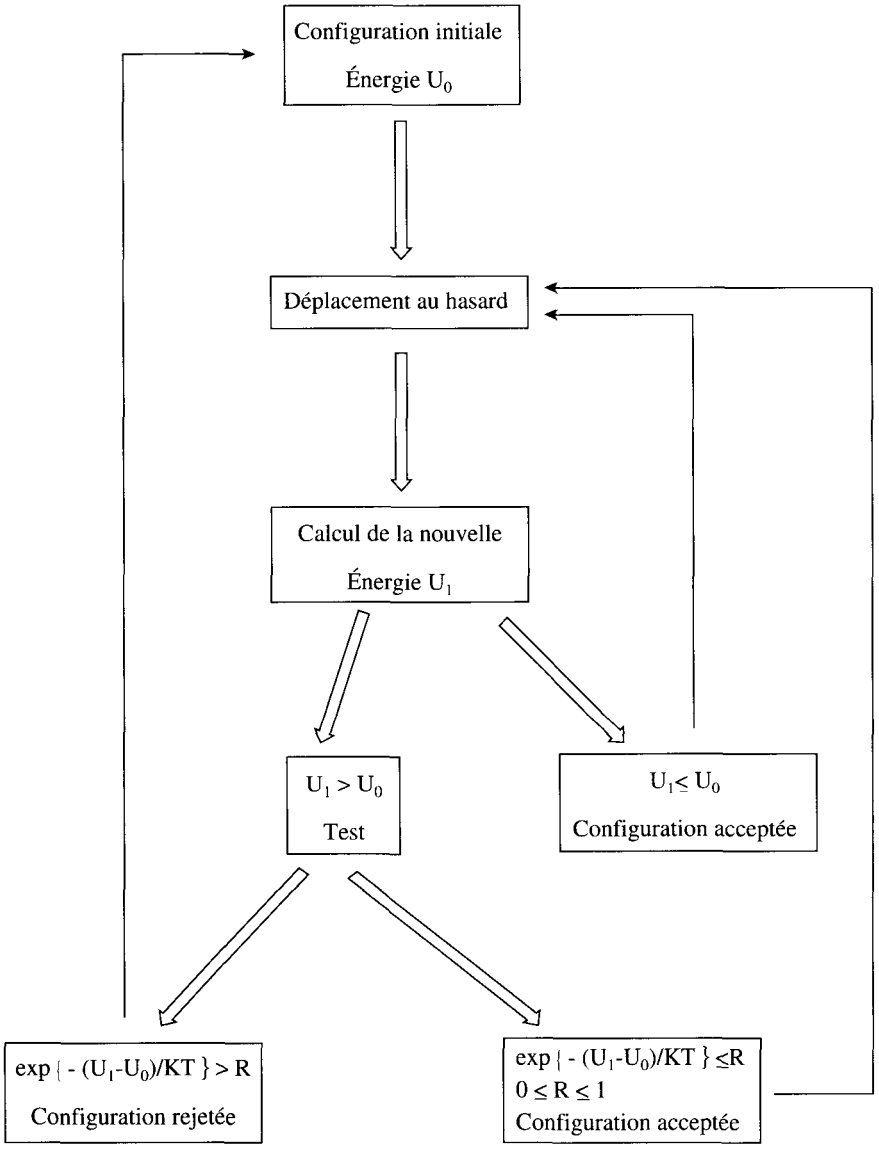


Figure 6.8 : Echantillonnage par importance.

entre 0.1 et 0.7, dépendant de l'amplitude des déplacements et de la nature du système modélisé. Par exemple la modélisation de systèmes complexes possédant un grand nombre de liaisons covalentes, tels que des biomolécules de grand poids moléculaire, exige des déplacements de très petite amplitude, car la variation d'énergie produite par le déplacement d'atomes liés est importante et peut ainsi conduire à des taux d'acceptation faibles. Par contre pour des liquides atomiques

ou moléculaires simples on peut ajuster l'amplitude des déplacements en cours de simulation de manière à obtenir un taux d'acceptation autour de 0.5, intermédiaire entre un taux élevé correspondant aux très petits déplacements (mais avec un échantillonnage lent) et un taux faible correspondant à des déplacements grands mais peu probables donc rarement acceptés. Le protocole du calcul avec un échantillonnage par importance est schématisé sur la figure 6.8.

La méthode de Monte Carlo peut être généralisée à l'aide de protocoles d'échantillonnage plus spécifiques (pour des mélanges, des solutions diluées ...) ou plus efficaces (taux d'acceptation plus grand), ou pour d'autres ensembles statistiques tels que l'ensemble *isobarique-isothermique,* où N, P et T sont constants et où le volume V fluctue (donc la densité et les dimensions de la cellule), ou l'ensemble grand canonique où le potentiel chimique est maintenu constant ainsi que V et T, mais où le nombre de particules fluctue. Le choix de ces protocoles ou de ces ensembles répond à la nécessité de comparer les modèles avec les résultats expérimentaux pour des systèmes réels, dans des conditions de modélisation aussi proches que possible des conditions expérimentales réelles. La méthode, de même que la dynamique moléculaire, peut aussi être étendue au traitement des systèmes quantiques, tels que ceux faisant intervenir la structure électronique des atomes ou des molécules et son couplage avec les mouvements atomiques, particulièrement pour la description des réactions chimiques. Ce domaine est encore récent et se développe actuellement pour les deux méthodes de simulation.

En général les calculs de modélisation occupent le même temps de calcul par l'une ou l'autre des deux méthodes de simulation, Monte Carlo ou dynamique moléculaire. Il peut être intéressant de comparer leurs résultats respectifs pour les mêmes systèmes et de vérifier le bon accord obtenu malgré la différence profonde des deux approches. Par exemple la simulation de l'eau et des solutions aqueuses continue à faire l'objet de très nombreux travaux chaque année, pratiquement autant par une méthode que par l'autre. Pour plusieurs raisons, dont principalement l'accès aux propriétés dynamiques et l'efficacité dans l'échantillonnage de l'espace de configuration, la méthode de dynamique moléculaire est préférable pour la modélisation de certains systèmes complexes tels que les macromolécules ou les biomolécules de grand poids moléculaire.

6.4. CHAMPS DE FORCES

6.4.1. Trois surprises

Curieusement, l'un des deux premiers résultats les plus significatifs apportés par les méthodes de simulation a été de démontrer le rôle mineur joué par les détails du potentiel intermoléculaire quant à la structure et à la dynamique de l'état liquide. L'autre surprise, déjà mentionnée, était de pouvoir représenter les propriétés macroscopiques des phases condensées à partir d'échantillons 10^{20} fois

plus petits que quelques grammes de ces phases. Autrement dit, ces premiers résultats démontraient l'importance première tout à fait générale de la *structure d'empilement compact* due aux seules forces répulsives (les premières simulations mettaient en jeu des sphères dures) et de la *multiplicité des molécules en interaction* (un peu plus d'une centaine dans les premières simulations). L'effet des forces attractives, qui créent la cohésion des phases condensées et la proximité des molécules entre elles, autres caractères essentiels, était simplement construit dans le modèle par l'imposition de la densité initiale et de sa conservation dans la cellule centrale. N'étaient prises en compte ni la portée, ni l'intensité, ni la symétrie des forces cohésives. La limitation d'une approche aussi schématique est qu'elle ne pouvait s'appliquer qu'aux molécules les plus sphéroïdales et peu polarisables, nommément les atomes d'argon pour la totalité des simulations pendant les premières années de leur mise en œuvre.

En 1971, l'innovation apportée par Rahman dans la modélisation de l'eau à l'aide d'un potentiel totalement empirique a provoqué une troisième surprise : le mécanisme très simple inventé pour rendre compte des alignements en réseau des molécules d'eau démontrait et analysait le *rôle essentiel de la réticulation* dans l'eau liquide, unique par ses propriétés paradoxales. Ce succès a marqué un changement de conception quant au rôle des simulations numériques, bien rendu par leur dénomination devenue fréquente de « modélisations ». L'ambition actuelle n'est plus tant d'étudier une représentation mathématique de l'état liquide (le problème à N corps) que de s'approcher au plus près des systèmes réels pour pouvoir *expérimenter à partir des modèles mêmes.* Cette tendance est parfaitement illustrée par les recherches effectuées sur les mécanismes de la réactivité chimique et biologique en solution, par exemple pour les processus déjà évoqués de reconnaissance moléculaire, importants en catalyse enzymatique et en immunologie.

La complexité accrue des systèmes modélisables va de pair avec celle des champs de forces agissant sur les atomes et les molécules, dont il faut construire une représentation à la fois réaliste et mathématiquement pratique, compte tenu du très grand nombre d'opérations à effectuer (couramment autour de 10^{10} à 10^{12} pour un calcul complet).

6.4.2. Systèmes monoatomiques

Les potentiels de *sphères dures* conduisent aux structures d'empilement compact et permettent d'étudier sélectivement les propriétés dues à cette géométrie. Historiquement ils ont permis de bien séparer le rôle structurant des forces répulsives de celui de toutes les autres interactions et ont révélé des effets inattendus tels que des courants hydrodynamiques provoquant une diffusion tourbillonnaire. Leur expression est :

$$U(r) = 0 \quad \text{pour } r > \sigma, \quad U(r) = \infty \quad \text{pour } r \leq \sigma$$

Ils peuvent être utilisés pour calculer l'état de référence dans les théories de l'état liquide dites de perturbation.

La classe la plus simple de potentiels raisonnablement réalistes est celle du type *Lennard-Jones n-6 :*

$$U(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]$$

L'énergie d'interaction ne dépend que des distances interatomiques et de trois paramètres : n, le plus souvent pris égal à 12, ε, la profondeur du minimum et σ, le diamètre de collision, suffisants pour définir complètement la forme de la courbe de potentiel. Cette courbe ne correspond précisément à aucun composé existant, à cause de la loi de puissance adoptée pour le terme répulsif et de l'absence de termes d'ordre supérieur à 6 dans le terme attractif. Cependant le potentiel 12-6 est une bonne approximation, très largement utilisée à cause de sa simplicité analytique. Quelques valeurs des paramètres ε et σ sont représentées sur le tableau 6.2. Ces paramètres dépendent non seulement de la nature des molécules en présence mais aussi de l'état physique du système : gaz, liquide ou solide. Ainsi pour la même paire de molécules la profondeur ε du minimum de potentiel peut varier de 10 à 20 % selon que la paire est isolée ou au sein d'un cristal.

Tableau 6.2 : Valeurs des paramètres ε (profondeur du minimum de potentiel 1 kT/molécule = 2.48 kJ/mole à 298 K) et σ (diamètre de collision) pour des interactions de paires isolées. (D'après M. Rigby et coll., *The Forces Between Molecules.*)

Composé	ε (kT/molécule)	σ (Å)
He	0.035	2.602
Ne	0.14	2.755
Ar	0.48	3.350
Kr	0.67	3.581
Xe	0.94	3.790
N_2	0.35	3.632
O_2	0.42	3.382
CO_2	0.82	3.762
CH_4	0.54	3.721
CF_4	0.53	4.478
SF_6	0.70	5.252
C_2H_6	0.81	4.371
C_3H_8	0.90	4.992

$n\,C_4H_{10}$	0.96	5.526
$i\,C_4H_{10}$	0.87	5.629
C_2H_4	0.82	4.070
N_2O	0.90	3.703
CCl_3F	0.90	5.757
$CHClF_2$	0.97	4.647

Une amélioration est obtenue par l'utilisation d'une partie répulsive exponentielle dans un potentiel dû à Williams, dit *potentiel exp-6 :*

$$U(r) = \frac{\varepsilon}{1-6/h}\left[\exp h\left(1-\frac{r}{r_m}\right)-\left(\frac{r}{r_m}\right)^6\right] \tag{6.9}$$

Ce potentiel a trois paramètres ajustables : les coordonnées du minimum ε et r_m, (ou σ) et le paramètre h (~ 20) qui joue sur la raideur de la partie répulsive.

Un raffinement supplémentaire peut être obtenu en complétant les interactions attractives de dispersion par des termes d'origine multipolaire en r^{-8} et r^{-10}, au prix d'un nombre plus élevé de paramètres. Ainsi, une expression de ce type qui donne de bons résultats est la fonction de dispersion de Hartree-Fock, avec sept paramètres :

$$U(r) = A\exp(-\alpha r/r_m) + \left(\frac{C_6}{r^6}+\frac{C_8}{r^8}+\frac{C_{10}}{r^{10}}\right)F(r/r_m)$$

où $F(r/r_m)$ est une fonction d'amortissement :

$$F\left(\frac{r}{r_m}\right) = \exp\left[-\left(D\,\frac{r_m}{r}-1\right)^2\right] \quad \text{pour } \frac{r}{r_m} \le D$$

$$F\left(\frac{r}{r_m}\right) = 1 \quad \text{pour } \frac{r}{r_m} > D$$

L'utilisation de ces potentiels améliorés doit être complétée par des corrections prenant en compte les interactions à trois corps qui représentent environ 10 % de l'énergie totale pour les systèmes monoatomiques en phases solide ou liquide. La correction de Axilrold-Teller pour les forces de dispersion en donne une assez bonne évaluation.

6.4.3. Molécules polyatomiques

Les interactions entre molécules polyatomiques ne dépendent pas seulement de la distance mais aussi des *orientations respectives.* Les dimensions moléculaires, combinées au resserrement de la structure locale en phase dense, font dépendre

les interactions de la nature des groupes atomiques et des liaisons directement en regard. Et l'anisotropie électronique crée des interactions dipolaires et multipolaires à plus longue portée que les forces répulsives et de dispersion.

L'approximation la plus rudimentaire consiste à prendre un potentiel effectif sphéricalisé, du type de ceux présentés plus haut pour les systèmes monoatomiques. Le résultat est évidemment peu précis et son utilisation quantitative se réduit à des évaluations par interpolation, limitées à des petites molécules sphériques telles que certains dérivés du méthane.

L'anisotropie des petites molécules polaires peut être prise en compte par l'addition à un potentiel de Lennard-Jones 12-6 d'un terme d'interaction dipôle-dipôle en r^{-3}, correspondant au premier terme de l'expression (4.1). On obtient un potentiel assez simple, dit de *Stockmayer,* dont l'expression est

$$U(r, \theta_A, \theta_B, \varphi) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] - \frac{\mu^2}{4\pi\varepsilon r^3}(2\cos\theta_A\cos\theta_B - \sin\theta_A\sin\theta_B\cos\varphi) \qquad (6.10)$$

Les trois angles θ_A, θ_B, φ, spécifient les orientations respectives conformément au schéma de la figure 4.3. Eventuellement cette expression peut être complétée par des interactions multipolaires d'ordre supérieur. Un potentiel tel que (6.10) n'est pas destiné à représenter fidèlement la réalité car en plus des simplifications du potentiel 12-6, la représentation de l'anisotropie est trop incomplète, en particulier quant aux forces d'induction. Cependant il peut être extrêmement pratique et utile en tant que modèle simple pour étudier les effets de corrélations angulaires et de couplage dynamique dus aux forces dipolaires. L'intensité de ces effets peut être variée à volonté très simplement en modifiant la valeur donnée au moment dipolaire μ pour une géométrie par ailleurs invariable. Ainsi dans un fluide de particules de Stockmayer on peut provoquer l'apparition de librations dues à la seule anisotropie dipolaire, les oscillations étant d'autant plus marquées que l'on augmente le moment (figure 6.9). On peut aussi augmenter sélectivement le moment d'une particule au milieu des autres, reproduisant une expérience de photoexcitation, et suivre la réorganisation du milieu environnant correspondant à la solvatation autour de la particule polaire.

L'anisotropie stérique joue un rôle important dans l'organisation de la structure et de la dynamique, comme nous l'avons vu au chapitre 2. Le potentiel de *Kihara* permet d'en tenir compte en utilisant une représentation simplifiée de la forme moléculaire. L'énergie d'interaction est exprimée en fonction de la plus courte distance entre les surfaces des molécules d'une paire. A chaque molécule est associé un cœur convexe dur ayant une forme simple représentative de la géométrie moléculaire : tétraédrique pour CF_4, hexagonale aplatie pour C_6H_6, en bâtonnet allongé pour les alcanes linéaires, etc. L'énergie d'une paire de molécules dépend de leur plus courte distance r, quelles que soient les orientations relatives des deux molécules en interaction (figure 6.10). Ce potentiel a ainsi la particula-

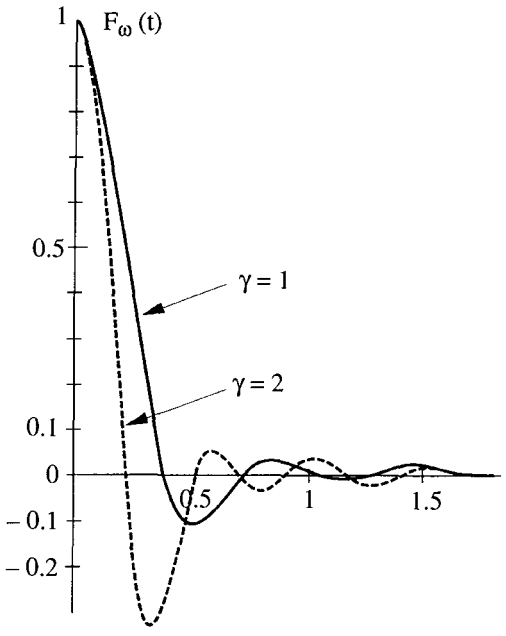


Figure 6.9 : La décorrélation temporelle de la vitesse angulaire $C_\omega(t) = \langle \omega(0) \cdot \omega(t) \rangle$, représentée ici, oscille avec la période des rebonds successifs des molécules dans la structure locale. En créant une anisotropie d'orientation dans un système de sphères dures, l'interaction dipolaire induit un régime oscillatoire dont la fréquence dépend de l'intensité de l'interaction, mesurée ici par le facteur $\gamma\alpha\,(\mu^2/\sigma^3)$.

rité d'exprimer l'énergie en fonction d'un seul site sur chaque molécule mais variable suivant la position. On peut choisir diverses fonctions potentielles, analogues à celles utilisées entre molécules sphériques, par exemple du type 12-6 avec un minimum de potentiel ε pour la valeur r_m :

$$U(r) = \varepsilon\left[\left(\frac{r_m}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_m}{r}\right)^{6}\right] \quad \text{pour } r > 0, \tag{6.11}$$

$$U(r) = \infty \qquad \text{pour } r \leq 0, \quad \text{et} \quad U(r_m) = -\varepsilon$$

L'approche la plus systématique est l'expression de l'énergie d'interaction totale entre deux molécules polyatomiques comme une somme d'énergies partielles entre différents sites, localisés soit aux centres des atomes soit ailleurs dans la molécule, par exemple à des positions intermédiaires le long de liaisons. Pour une configuration à deux sites par molécule, telle que schématisée sur la figure 6.10, on aurait ainsi une fonction de Lennard-Jones entre sites de la forme :

$$U_{ij}(r) = \sum_{\alpha=1}^{2}\sum_{\beta=1}^{2} 4\varepsilon_{\alpha\beta}\left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}}\right)^{6}\right] \tag{6.12}$$

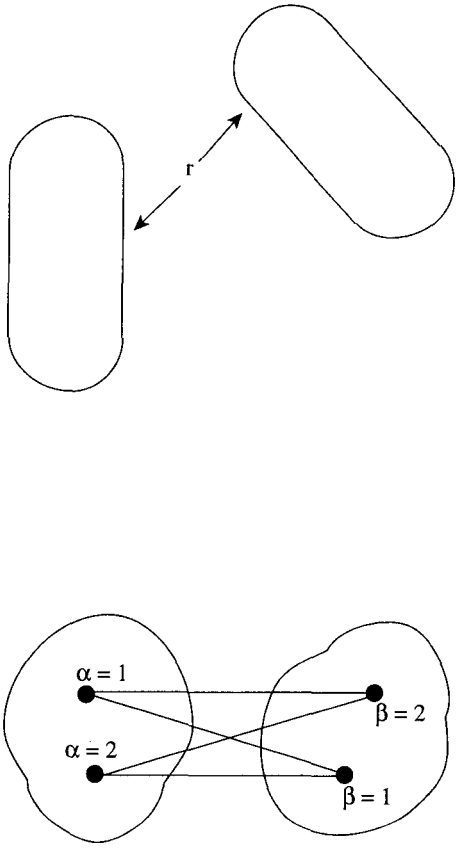


Figure 6.10 : Interactions entre deux molécules polyatomiques selon un potentiel de Kihara (en haut) et selon un potentiel intersites (en bas).

D'autres fonctions intersites peuvent être construites sur la base des différentes expressions utilisées pour les potentiels atome-atome, telles que l'expression (6.9) pour un potentiel exp - 6. Les sites sont choisis de la manière la plus réaliste possible tout en respectant la convenance du calcul qui peut imposer de réduire le nombre de sites dans les grandes molécules. Une solution consiste à inclure plusieurs atomes dans un site unique, en général les atomes d'hydrogène dans des groupes CH_3 ou CH_2.

Un bon exemple d'utilisation du potentiel intersites est fourni par la modélisation de cristaux liquides smectiques en présence d'eau. La simulation porte sur un système formant des multicouches lipidiques semblables aux membranes biologiques, le mélange ternaire décanoate/décanol/eau qui possède une phase smectique à température ambiante. Dans la simulation par dynamique moléculaire, la cellule centrale comprend 52 ions décanoate, 75 molécules de décanol, 52 ions sodium et

526 molécules d'eau, soit au total 3 166 atomes. Tous les atomes sont pris comme sites d'interactions sauf ceux d'hydrogène : ceux de soluté sont inclus dans les groupes CH_2 ou CH_3 et ceux de l'eau sont inclus dans l'oxygène, les répartitions de charges pour l'eau étant celles du modèle SPC (expression (6.16)). Une configuration du système après 30 ps de simulation est reproduite sur la figure 6.11.

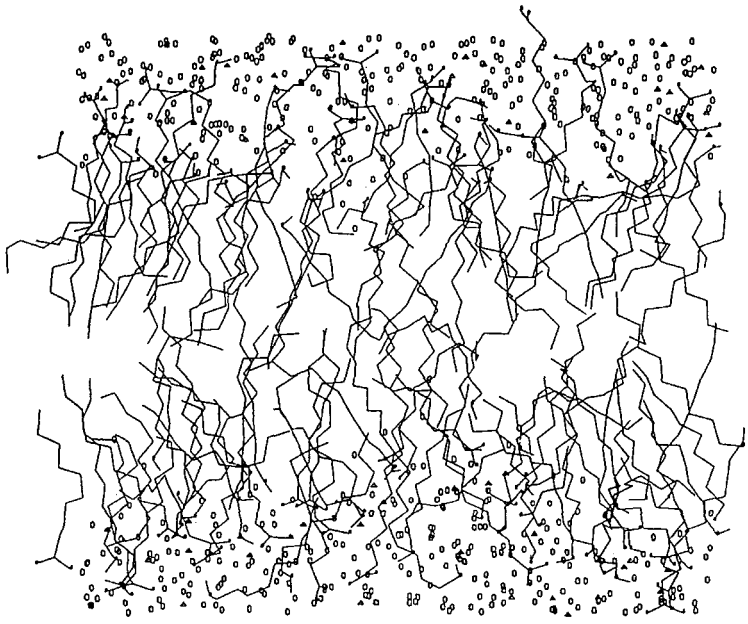


Figure 6.11 : Modélisation de la bicouche décanoate / décanol / eau après 30 ps de simulation par dynamique moléculaire numérique. (D'après E. Egberts et H.J.C. Berendsen, *J. Chem. Phys.*)

Les interactions multipolaires peuvent être centrées sur un seul site ou sur plusieurs sites décalés, ou encore représentées par des charges partielles, réparties de manière à reproduire les moments multipolaires connus. Selon les cas on adopte comme moments moléculaires ceux mesurés ou calculés pour les molécules isolées, ou bien on prend des moments « effectifs » correspondant aux valeurs modifiées dans le milieu dense.

Par exemple, dans le cas de la molécule d'azote N_2 les interactions électrostatiques dues aux moments quadrupolaires peuvent être représentées par une distribution de cinq charges placées sur un axe, comme schématisé sur la figure 6.12. Dans le cas du méthane, le premier multipôle non nul est l'octopôle que l'on peut représenter à l'aide d'une charge $-4q$ centrée sur le carbone et quatre charges $+q$ situées aux centres des atomes d'hydrogène. Dans le cas de molécules connectées par des liaisons hydrogène les charges sont réparties de manière à reproduire la

configuration des dimères. Ainsi pour les molécules HF on considère trois sites, deux coïncidant avec les atomes H et F porteurs de charges + q et un porteur d'une charge - $2q$ situé le long de la liaison HF à 0.166 Å de F et 0.751 Å de H.

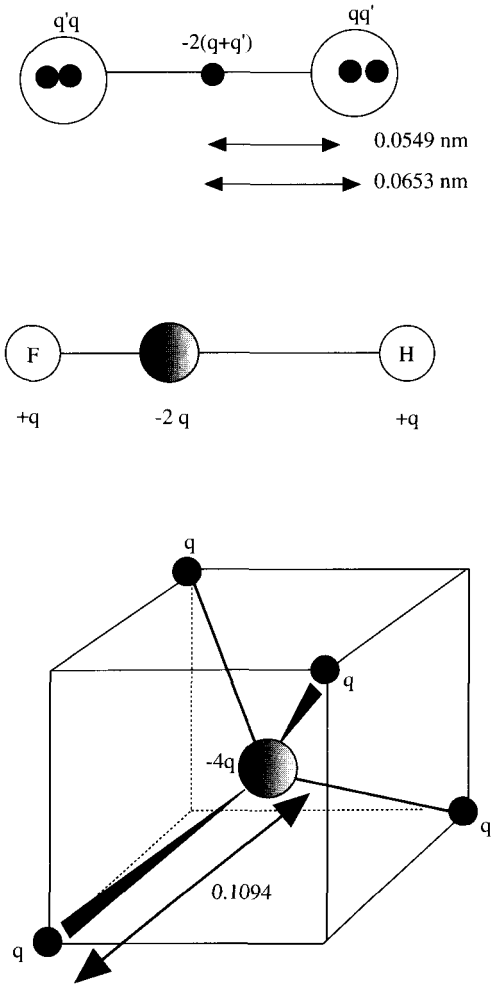


Figure 6.12 : Distributions de charges partielles modélisant les interactions entre molécules N_2, HF et CH_4.

Les potentiels utilisés pour l'eau tels que ST2, MCY, SPC ou SPÇ/E (expressions (6.14), (6.15), (6.16)) sont des exemples de fonctions intersites incorporant des sommes sur les distributions de charges, de même que les termes d'interaction entre atomes non liés de l'expression (6.13) pour les chaînes polypeptidiques des protéines.

6.4.4. Protéines

Typiquement, un potentiel destiné à la modélisation des longues chaînes peptidiques constituant les protéines globulaires doit comprendre une somme de plusieurs termes d'interactions atomiques et moléculaires, représentant les liaisons covalentes, les forces répulsives, les forces de dispersion, les interactions électrostatiques y compris les liaisons hydrogène, éventuellement les forces coulombiennes entre groupes chargés et les interactions avec le solvant environnant. Sous une forme assez compacte, un potentiel prenant en compte ces interactions peut s'écrire :

$$V = \sum_{\substack{\text{paires}\\ \text{liées}}} \frac{1}{2}K_l(l-l_0)^2 + \sum_{\substack{\text{angles}\\ \text{de liaisons}}} \frac{1}{2}K_\theta(\theta-\theta_0)^2 + \sum_{\substack{\text{angles}\\ \text{diédraux}}} K_\phi[1+\cos(n\phi-\delta)] + \sum_{\substack{\text{paires}\\ \text{non liées}}} 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{6}\right] + \frac{q_i q_j}{\varepsilon r} \tag{6.13}$$

On reconnaît dans l'expression (6.13) les origines distinctes de six contributions : trois termes entre atomes liés par covalence correspondent aux élongations de liaison, angles de liaison et angles de torsion et deux termes entre atomes non liés par covalence correspondent aux interactions répulsives, de dispersion et électrostatiques. La figure 6.13 permet de visualiser la structure d'une chaîne polypeptidique et les degrés de liberté intramoléculaires.

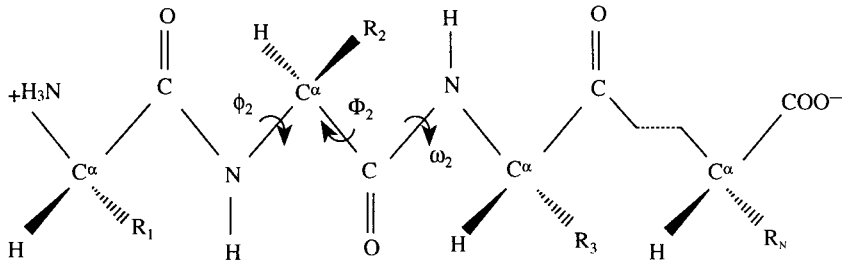


Figure 6.13 : Chaîne polypeptidique constitutive d'une protéine. (D'après J.A. McCammon et S.C. Harvey, *Dynamics of Proteins and Nucleic Acids.*)

Dans les deux premiers termes on considère que les positions moyennes des atomes étant fixées et les mouvements de part et d'autre restant de faible amplitude, les longueurs et les angles des liaisons restent proches de leurs valeurs d'équilibre. Les liaisons sont ici modélisées par un simple potentiel harmonique

où K_l est la constante de force d'élongation de la liaison, l la longueur de la liaison et l_o sa longueur à l'équilibre. Le terme de contrainte qui maintient les angles de liaison proches de leur valeur d'équilibre est lui aussi un terme harmonique, où K_θ est la constante de force de l'angle de liaison, θ l'angle et θ_o la valeur de l'angle à l'équilibre.

La rotation restreinte des groupes autour des liaisons simples ou doubles est représentée dans le troisième terme à l'aide d'un potentiel de torsion comprenant un terme en cosinus où K_ϕ est la constante de force, ϕ l'angle diédral, n sa multiplicité (le nombre des positions angulaires d'équilibre) et δ la phase.

Le quatrième terme regroupe les interactions répulsives et celles de dispersion en une seule expression, de Lennard-Jones. Les paramètres ε et σ déterminent complètement la forme de ce potentiel en spécifiant respectivement la profondeur du minimum et le diamètre de collision.

Enfin le dernier terme inclut les interactions électrostatiques dues aux charges partielles et aux moments dipolaires et multipolaires, auxquelles on incorpore souvent les contributions dues aux liaisons hydrogène pour éviter de leur consacrer un terme spécifique dans le potentiel total.

Les deux derniers termes prennent en compte toutes les interactions entre paires d'atomes pour des molécules distinctes, tandis qu'entre atomes de la même molécule seules sont comptées les interactions entre atomes distants de plus de trois liaisons interatomiques, pour tenir compte du recouvrement important entre les orbitales d'atomes proches voisins et du fait que les interactions entre atomes directement liés sont incluses dans les termes intramoléculaires, les trois premiers du potentiel total.

Il existe de nombreuses variantes de l'expression (6.13), portant par exemple sur la prise en compte de la polarisabilité et le choix des valeurs de la permittivité dans le terme électrostatique. Des simplifications sont aussi possibles, réduisant le nombre d'atomes à prendre en compte explicitement.

6.4.5. L'eau

Dans l'eau liquide les liaisons hydrogène se disposent en réseau, chaque molécule d'eau pourront être à l'origine de quatre liaisons, comme représenté sur la figure 6.14.

Afin de tenir compte de cette structure tétracoordonnée, un potentiel empirique a été construit en disposant des charges partielles selon une structure tétraédrique légèrement modifiée, schématisée sur la figure 6.15. Dans cette structure l'atome d'oxygène est placé au centre du tétraèdre, deux sommets figurent la position des atomes d'hydrogène et portent des charges partielles positives + q, et deux charges négatives - q sont disposées au voisinage des deux autres sommets, en position légèrement décalée vers l'intérieur dans un rapport 0.8 avec la distance O-H.

Le potentiel comprend une interaction de symétrie sphérique centrée sur l'atome O pour les forces répulsives et de dispersion, plus l'interaction électrosta-

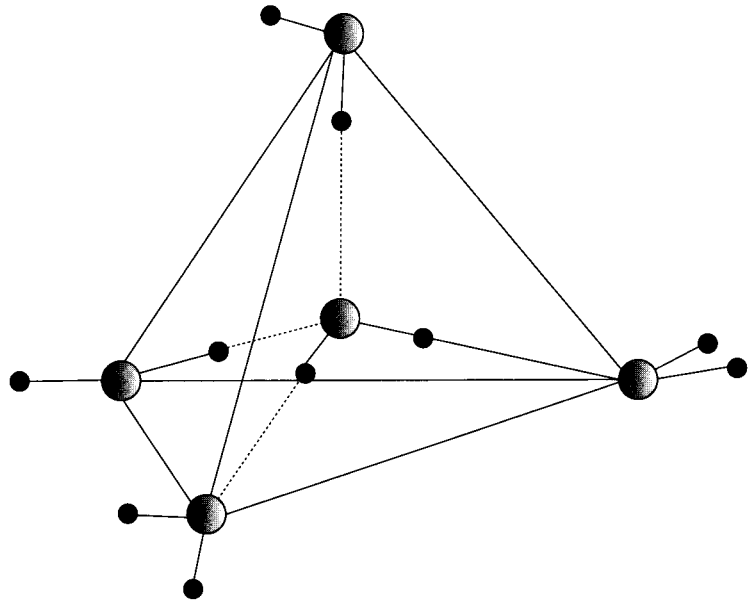


Figure 6.14 : Coordination tétraédrique de l'eau par des liaisons hydrogène.

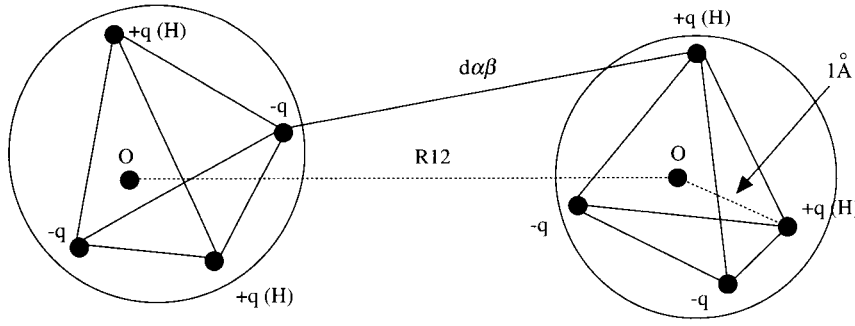


Figure 6.15 : Potentiel Stillinger-Rahman n° 2 à cinq sites.

tique entre les charges partielles + q et - q qui introduit l'anisotropie orientationnelle caractéristique du réseau de liaisons hydrogène. Son expression, dénommée ST2, est la suivante :

$$V = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r_{00}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{00}}\right)^{6}\right] + S(r_{00}) \sum_{\alpha,\beta=1}^{4} \frac{(-1)^{\alpha+\beta}}{4\pi\varepsilon_0 d_{\alpha\beta}} q^2 \qquad (6.14)$$

On reconnaît dans le premier terme un potentiel de Lennard-Jones où r_{oo} désigne la distance entre les centres des atomes d'oxygène de chaque paire considérée. Le second terme est le produit d'une fonction de modulation $S(r_{oo})$ et de l'interaction électrostatique entre les quatre charges partielles $\pm q$ de chaque molécule, indicées respectivement α sur une molécule de la paire et β sur l'autre, distantes de $d_{\alpha\beta}$. La fonction de modulation réduit puis annule l'interaction coulombienne lorsque les tétraèdres se rapprochent trop pour éviter qu'elle devienne trop intense, ce qui figerait l'alignement des tétraèdres. Les valeurs des paramètres sont représentées sur le tableau 6.3.

Tableau 6.3 : Paramètres de trois potentiels additifs de paires : ST2, SPC et SPC étendu.

Potentiel de paires	ST2	SPC	SPC/E
ε (kT/molécule)	0.128		
σ (Å)	3.10		
10^{-6}A (Å^{12}.kT/molécule)		1.06	1.06
10^{-3} C (Å^{6}.kT/molécule)		0.875	0.875
r_{OH} (Å)	1.0	1.0	1.0
r_{OO} dimère (Å)	2.852	2.75	2.75
angle HOH	109.28	109.47	109.47
q_O (e)	0	0.82	0.848
q_H (e)	0.2357	0.41	0.424
μ(D)	2.35	2.27	2.35
-ΔE dimère (kT/molécule)	2.76	2.66	

Grâce aux divers ajustements possibles des paramètres par comparaison avec l'expérience, ce potentiel rend bien compte des effets de la réticulation sur les propriétés de l'eau. Son succès a entraîné la construction de plusieurs autres fonctions potentielles combinant l'effet d'alignement dû à l'emploi de charges partielles avec des nouvelles dispositions des sites d'interaction, souvent plus proches de la géométrie réelle des molécules d'eau.

Le potentiel MCY a été construit pour respecter les positions relatives des atomes H et O dans la configuration la plus stable du dimère de molécules H_2O déterminée par des calculs théoriques *ab initio*. Son expression est une somme de termes coulombiens et d'exponentielles sur les distances entre quatre sites d'interactions par molécule : trois sites localisés aux centres des atomes H et O, dont les deux correspondant aux H portent des charges positives + q, plus un site, M, porteur d'une double charge négative - $2q$, légèrement décalé par rapport au centre de l'oxygène. La configuration du dimère et celle des centres d'interaction sont représentés sur la figure 6.16.

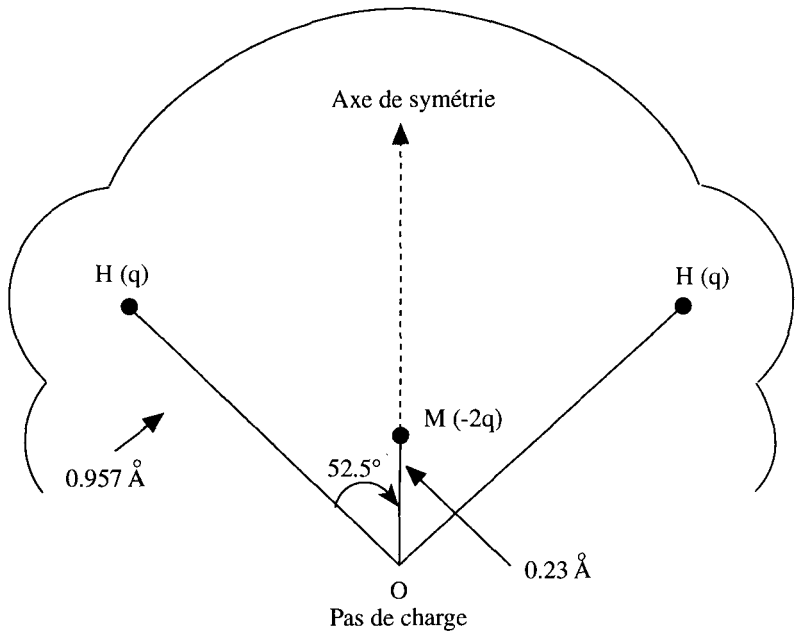


Figure 6.16 : Potentiel MCY (Matsuoka-Clementi-Yoshimine).

L'expression du potentiel comprend cinq termes :

$$V = a_1 \exp(-b_1 r_{00}) + \sum_{O,H} a_2 \exp(-b_2 r_{OH}) +$$

$$\sum_{H,H} [a_3 \exp(-b_3 r_{HH}) + q^2/4\pi\varepsilon_0 r_{HH}] \frac{-2q^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{H,M} \frac{1}{r_{HM}} + \frac{4q^2}{r_{MM}\, 4\pi\varepsilon_0} \qquad (6.15)$$

Ici, les quantités q, a_i et b_i sont des constantes tandis que les r sont les distances entre paires de centres de forces. Les forces attractives sont entièrement incluses dans les termes coulombiens et les forces répulsives à courte portée sont représentées par des exponentielles, plus réalistes que les lois de puissance en r^{-12}.

Enfin, un troisième type de potentiels, SPC et SPC/E, est souvent utilisé pour modéliser l'eau en tant que solvant dans les solutions aqueuses, grâce à leur géométrie simple et au nombre réduit de centres d'interaction, les trois sites d'interaction des charges coïncidant avec les centres des atomes. Leur expression est de la forme :

$$V = \sum_{i<j} \sum_{a,b} 4\varepsilon^{ab} \left[\left(\frac{\sigma^{ab}}{r_{ij}^{ab}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^{ab}}{r_{ij}^{ab}} \right)^{6} \right] + \frac{q_i^a q_j^b}{r_i^{ab}\, 4\pi\varepsilon_0} \qquad (6.16)$$

Le terme de Lennard-Jones répulsif-dispersif est le plus souvent représenté sous la forme simplifiée

$$V_{Lj} = \frac{A}{r_{00}^{12}} - \frac{C}{r_{00}^{6}}$$

où $A = 4\varepsilon\sigma^{12}$ et $C = 4\varepsilon\sigma^{6}$ et où r_{oo} est la distance entre les centres des atomes d'oxygène. La figure 6.17 illustre la géométrie des interactions SPC. Les paramètres des modèles correspondants figurent dans le tableau 6.3.

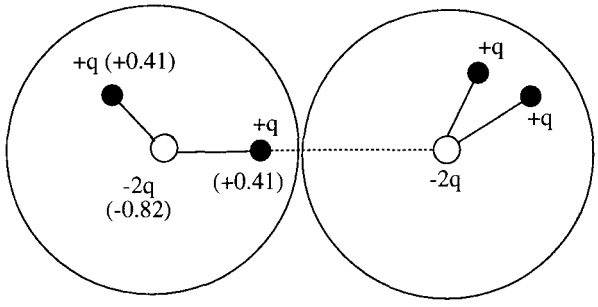


Figure 6.17 : Potentiel SPC (Simple Point Charge).

La polarisabilité des molécules d'eau, qui joue un rôle important, est seulement prise en compte dans la distribution de charges qui est ajustée pour créer un moment dipolaire effectif de 2.2 à 2.3 D, contre 1.85 D pour la molécule H_2O isolée. C'est l'une des faiblesses actuelles de ces modélisations de l'eau car la polarisabilité est incomplètement rendue par les potentiels additifs de paires, étant une propriété à plusieurs corps non simplement additive. Une autre faiblesse tient au domaine limité de la phase liquide qui peut être correctement décrit par ces potentiels, à cause de l'emploi de paramètres ajustés pour un état de température et de densité fixé. Une nouvelle méthode, la dynamique moléculaire *ab initio*, remédie à ces limitations en prenant en compte les états électroniques moléculaires, au prix d'un temps de calcul plus long. En particulier cette méthode promet des améliorations importantes dans tous les cas où les couches électroniques sont déformées localement par la présence de charges ou de dipôles dans l'eau.

6.4.6. Fluides ioniques

Les liquides ioniques, tels que les solutions d'électrolytes ou les sels fondus, ont des propriétés bien particulières dues à la présence dominante de forces coulombiennes à longue portée. Du point de vue des simulations, cela amène à introduire certaines modifications car il n'est plus possible de se limiter à une sphère de troncature comme dans le cas des liquides simples. Au contraire il faut calculer

explicitement l'interaction d'une particule donnée non seulement avec toutes les autres particules de la cellule centrale mais aussi avec toutes les images périodiques de celles-ci. On est amené à évaluer une somme sur un réseau infini et on utilise le plus souvent la méthode de sommation d'Ewald. Son principe est de transformer la somme en $1/r$ lentement convergente en deux séries distinctes plus rapidement convergentes, l'une sur les paires d'ions dans l'espace réel et l'autre sur le réseau réciproque de l'arrangement périodique des cellules. C'est une adaptation d'une méthode employée pour les réseaux ioniques cristallins, où l'on prend ici avantage de l'artefact introduit dans les simulations par la création d'un réseau périodique de répliques de la cellule centrale.

Les liquides ioniques les plus simples sont des mélanges à deux composants d'anions et de cations atomiques, tels que LiF ou NaCl, interagissant avec des potentiels de symétrie sphérique comprenant une partie répulsive/dispersive et une partie coulombienne. Le modèle le plus rudimentaire, dit *modèle primitif restreint,* correspond à un mélange de sphères dures identiques chargées alternativement positivement et négativement en leurs centres. Le potentiel correspondant est :

$$U(r) = \sum_{i,j} U(r_{ij})^{SD} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \tag{6.17}$$

Comme toutes les expressions extrêmement simplifiées, celle-ci a surtout une valeur de modèle pour l'étude des propriétés les plus caractéristiques, telles que l'écrantage des charges par le milieu et l'apparition d'effets collectifs, les plasmons, qui sont des oscillations de densité dues spécifiquement aux forces coulombiennes.

Un exemple de potentiel plus réaliste est celui de *Born-Mayer-Huggins :*

$$U(r) = \sum_{i,j} A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^8} - \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \tag{6.18}$$

La partie coulombienne du potentiel dans les expressions (6.17) et (6.18) est trop lentement convergente pour pouvoir être évaluée directement. Dans la *méthode de sommation d'Ewald* on traite la cellule centrale de simulation comme une cellule unitaire d'un réseau infini de charges ponctuelles. La démarche est la suivante. La densité de charges, qui s'exprime à l'aide d'une fonction δ sous la forme classique :

$$\rho(r) = \sum_i q_i \delta(r - r_i)$$

est scindée en deux distributions de charges complémentaires exprimées en fonction d'une distribution intermédiaire *d(r)* :

$$\rho_1(r) = \sum_i q_i [\delta(r - r_i) - d(r - r_i)],$$

$$\rho_2(r) = \sum_i q_i [d(r - r_i) - L^{-3}]$$

La distribution intermédiaire *d(r)* doit être de symétrie sphérique, avec une portée limitée et une intégrale sur tout l'espace égale à un. Dans la sommation d'Ewald le choix est celui d'une représentation gaussienne :

$$d(r) = \alpha^3 \pi^{-3/2} \exp(-\alpha^2 r^2)$$

Physiquement, le deuxième terme de ρ_1 instaure autour de chaque ion une distribution gaussienne de charges de signe opposé à l'ion central, écrantant ses interactions. Les deux termes de ρ_2 représentent, l'un la même distribution gaussienne mais comprenant des charges de même signe que l'ion central, l'autre une distribution uniforme de signe opposé à l'ion central s'étendant sur tout le volume L^3 de la cellule. Les deux distributions gaussiennes se compensent mutuellement, de même que les distributions uniformes alternant de signe pour un nombre total égal d'ions positifs et négatifs. L'intérêt de cette construction est la convergence rapide des deux potentiels électrostatiques correspondant aux distributions ρ_1 et ρ_2 selon les équations de Poisson :

$$\Delta V(r) = \frac{1}{\varepsilon_0} \rho(r)$$

où l'opérateur Δ est le Laplacien.

Les deux composantes du potentiel dues aux densités de charges ρ_1 et ρ_2 s'écrivent :

$$V_1(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j \frac{erfc(\alpha r)}{r} - \sum_i q_i^2 \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}$$

$$V_2(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_k A(k) \left| \sum_j q_j e^{ik \cdot ri} \right|^2$$

où

$$A(k) = \frac{2\pi}{L^3} \frac{\exp(-k^2/4\alpha^2)}{k^2},$$

$$k = \frac{2\pi l}{L} \quad (l \text{ nombre entier}), \quad erfc(r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_r^\infty e^{-x^2} dx$$

La somme dans l'expression de V_1 a été restreinte aux ions et aux images des ions contenus dans la sphère de troncature en produisant une décroissance rapide de la fonction *erfc* (αr), obtenue par le choix du paramètre α de la distribution gaussienne, α^{-1} étant la largeur à mi-hauteur. Cette méthode est couramment appliquée, son principal inconvénient étant seulement d'accentuer l'artefact dû aux conditions aux limites périodiques.

Un exemple de modélisation effectuée avec l'expression (6.18) est une étude de la dissolution du sel dans l'eau. L'eau et le cristal NaCl sont d'abord simulés séparément, puis après atteinte de leur équilibre à 300 K on laisse s'établir le couplage entre les deux systèmes et on suit l'évolution des positions respectives des atomes Na et Cl et des molécules H_2O en fonction du temps. La figure 6.18 est une succession d'instantanés des états des couches externes du cristal et des molécules d'eau au contact. Les atomes Cl sont représentés plus volumineux que les atomes Na et les molécules d'eau ne sont pas à la même échelle, elles sont représentées plus petites pour la clarté du dessin.

La surface du cristal est d'abord parfaitement régulière, puis les atomes de sodium commencent à se déplacer et les lacunes formées sont progressivement occupées par les molécules d'eau. On remarque que les oxygènes ont toujours tendance à se placer contre les atomes de sodium tandis que les liaisons OH pointent vers les atomes de chlore. Les instantanés montrent successivement :

a) l'état d'équilibre au début de la simulation ;

b) après 0.1 ps, un début de déplacement des atomes Na vers la couche d'eau ;

c) après 0.5 ps, la structure du cristal est relâchée ;

d) après 1 ps, les molécules d'eau ont pénétré dans les lacunes internes laissées par les atomes Na (à peu près de même taille) ;

e) après 2 ps, l'ensemble des ions et des molécules H_2O sont mélangés, l'eau occupant maintenant les couches plus internes du cristal ;

f) le même système simulé à plus haute température (480 K) montre mieux les cavités occupées par l'eau.

La migration des ions Na^+ et Cl^- et des molécules d'eau peut être suivie quantitativement pour tout le système, ou bien on peut s'intéresser à l'histoire d'une molécule d'eau particulière et suivre sa trajectoire pénétrant de plus en plus vers les couches internes du cristal. Dans cet exemple la simulation a permis de visualiser les positions préférentielles occupées par les molécules de solvant par rapport à la surface cristalline, puis d'observer le mécanisme de dissolution, démontrant deux processus simultanés : la migration d'ions sodium quittant le réseau cristallin vers la couche d'eau et la pénétration de molécules d'eau à travers la surface du cristal.

6.4.7 Récapitulation

Le tableau 6.4 rassemble les expressions des potentiels décrits dans ce chapitre.

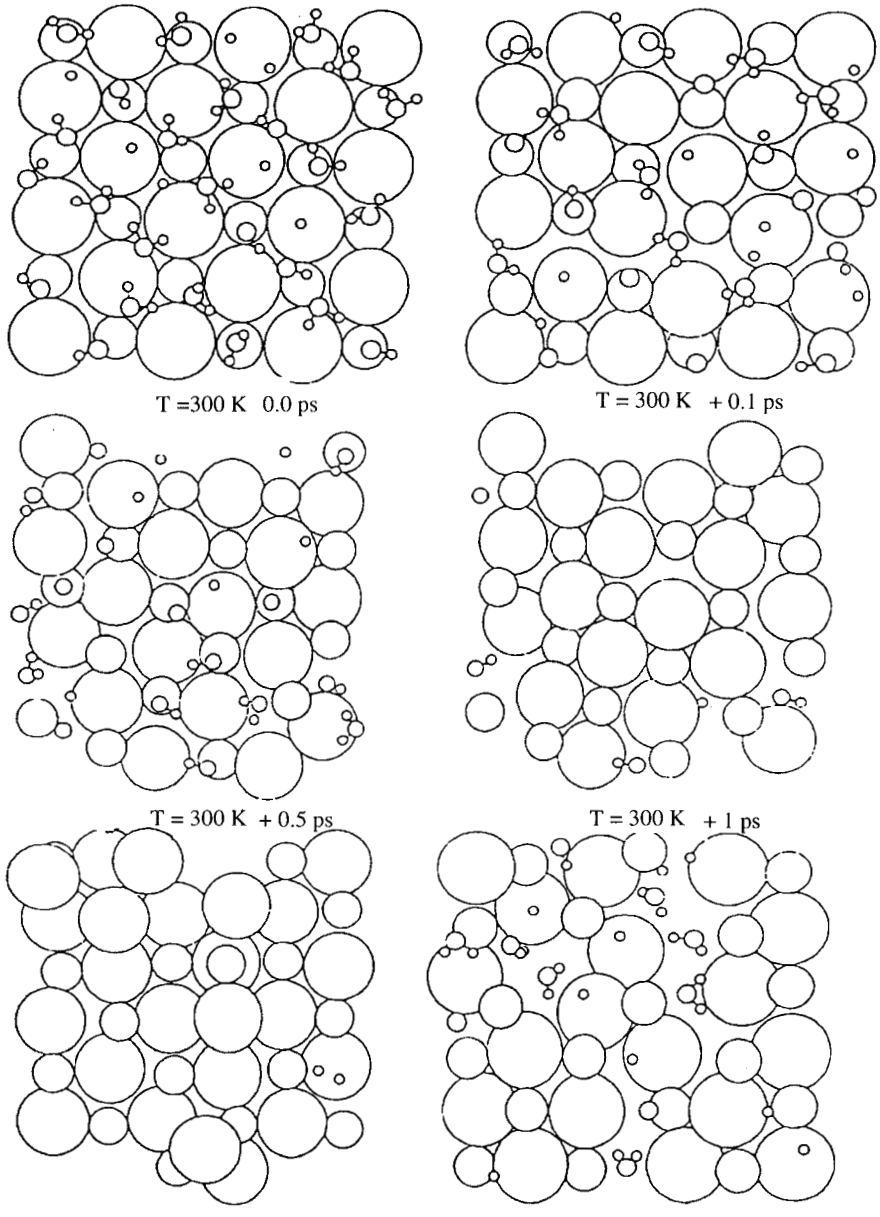
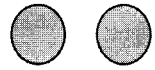
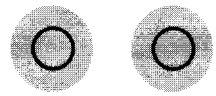
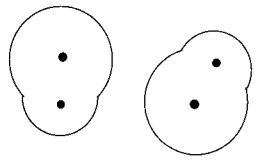
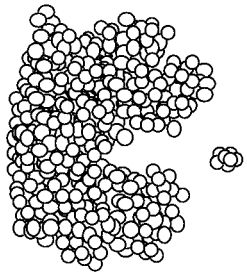
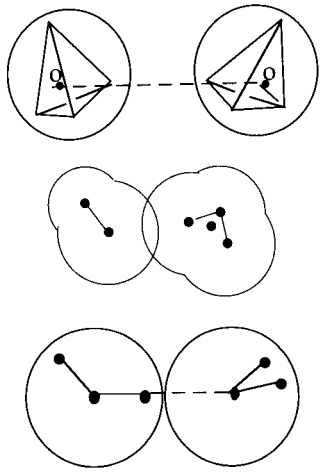
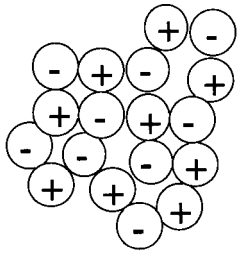


Figure 6.18 (D'après N. Anastasiou, dans *Fluid Interfacial Phenomena,* C.A. Croxton Ed.)

Tableau 6.4 : Exemples de potentiels additifs de paires.

Interaction	Expression
Sphères dures 	$U(r) = \infty$ pour $r \leq \sigma$ $U(r) = 0$ pour $r > \sigma$
Sphères tendres 	• Lennard-Jones n-6 $U(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]$ • Exp -6 $U(r) = \frac{\varepsilon}{1-6/h}\left[\frac{6}{h}\exp h\left(1-\frac{r}{r_m}\right) - \left(\frac{r}{r_m}\right)^6\right]$ • Hartree-Fock $U(r) = A\exp\left(-\alpha\frac{r}{r_m}\right) + \left(\frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}}\right)F\left(\frac{r}{r_m}\right)$
Sphères dipolaires	• Stockmayer $U(r, \theta_A, \theta_B, \varphi) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]$ $-\frac{\mu^2}{4\pi\varepsilon_0 r^3}(2\cos\theta_A\cos\theta_B - \sin\theta_A\sin\theta_B\cos\varphi)$
Molécules anisométriques	• Kihara $U(r) = \varepsilon\left[\left(\frac{r}{r_m}\right)^{12} - \left(\frac{r}{r_m}\right)^6\right]$ pour $r > 0$ $U(r) = \infty$ pour $r \leq 0$, et $U(r_m) = -\varepsilon$
Sites multiples 	$U_{ij}(r) = \sum_{\alpha=1}^{2}\sum_{\alpha=1}^{2} 4\varepsilon_{\alpha\beta}\left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}}\right)^6\right]$

Interaction	Expression
Biomolécules 	$V = \sum_{\substack{\text{paires}\\\text{liées}}} \frac{1}{2} K_l (l - l_0)^2 + \sum_{\substack{\text{angle de}\\\text{liaisons}}} \frac{1}{2} K_\theta (\theta - \theta_0)^2$ $+ \sum_{\substack{\text{angles}\\\text{diédraux}}} K_\phi [1 + \cos(\phi - \delta)]$ $+ \sum_{\substack{\text{paires}\\\text{non liées}}} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{6} \right] + \frac{q_i q_j}{\varepsilon r} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$
Eau 	• ST2 $V = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + S(r_{00}) \sum_{\alpha,\beta} \frac{(-1)^{\alpha+\beta}}{d_{\alpha\beta}} \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0}$ • MCY $V = a_1 \exp(-b_1 r_{00}) + \sum_{O,H} a_1 \exp(-b_2 r_{OH})$ $+ \sum_{H,H} \left[a_3 \exp(-b_3 r_{HH}) + \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{HH}} \right] \frac{-2q^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{H,M} \frac{1}{r_{HM}} + \frac{4q^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{MM}}$ • SPC $V = \sum_{i<j} \sum_{a,b} 4\varepsilon^{ab} \left[\left(\frac{\sigma^{ab}}{r_{ij}^{ab}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^{ab}}{r_{ij}^{ab}} \right)^{6} \right] + \frac{q_i^a q_j^b}{4\pi\varepsilon_0 r_i^{ab}}$
Fluides ioniques 	• Modèle primitif restreint $U(r) = \sum_{i,j} U(r_{ij})^{SD} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$ • Born-Mayer-Huggins $U(r) = \sum_{i,j} A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{6} - \frac{D_{ij}}{8} - \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}$

6.5 BIBLIOGRAPHIE

ALLEN M.P. et TIDDESLEY D.J., *Computer Simulation of Liquids,* Oxford University Press, 1987

CICOTTI G. et HOOVER W.G., *Molecular Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems,* North Holland, 1986

McCAMMON J.A. et HARVEY S.C., *Dynamics of Proteins and Nucleic Acids,* Cambridge University Press, 1987

CATLOW C.R.A., PARKER S.C. et ALLEN M.P., *Computer Modelling of Fluids, Polymers and Solids,* Kluwer Academic, 1988

MEYER M. et PONTIKIS V., *Computer Simulation in Materials Science,* Kluwer Academic, 1991

ALLEN M.P. et TIDDESLEY D.J., *Computer Simulation in Chemical Physics,* Kluwer Academic, 1993

BROOKS C.L., KARPLUS M. et PETTITT B., « Proteins. A Theoretical Perspective of Dynamics, Structure and Thermodynamics », *Advances in Chemical Physics*, John Wiley & Sons, 1988

SMITH S., « Protein dynamics : Comparison of Simulations with Inelastic Neutron Scattering Experiments », *Quarterly Review of Biophysics*, 24, 1991

VAN GUSTEREN W.F. et BERENDSEN H.J.C., « Computer Simulation of Molecular Dynamics : Methodology, Applications, and Perspectives in Chemistry », *Angewandte Chemie,* 29, 1990

CHAPITRE 7

Liaisons dans l'eau. Fluctuations Hydratation

L'eau est un liquide en état de régénération continuelle à l'échelle planétaire, à travers divers cycles physiques, chimiques et biologiques. Mais aussi à l'échelle moléculaire où les liaisons hydrogène constituent un réseau connectif en rupture et reconstitution continuelles. L'association, qui est le terme employé pour désigner les états moléculaires liés par liaisons hydrogène, est tridimensionnelle dans l'eau et s'étend à tout le volume disponible. Elle relie les molécules en motifs labiles rappelant localement la structure de la glace ou celle des petits polyèdres rencontrés dans les phases surfondue et amorphe et dont les connexions étendues à tout l'espace accessible sont en permanente restructuration. L'étude des hydrates et des phases cristallines de l'eau solide (onze connues actuellement) montre que le réseau de liaisons hydrogène est la conséquence des attractions directionnelles qu'elles exercent, combinées aux contraintes stériques imposées par les forces répulsives.

Les liaisons hydrogène sont des interactions composites mettant en jeu plusieurs interactions déjà étudiées séparément : électrostatique, de transfert de charge, de polarisation, de dispersion et répulsives. Elles se manifestent à l'échelle moléculaire dans différents effets au niveau des liaisons physiques intermoléculaires et des liaisons chimiques intramoléculaires. Ce sont ces caractéristiques qui sont résumées au début de ce chapitre, précédant la description des effets structuraux dans les différentes phases condensées de l'eau et dans les solutions aqueuses.

C'est en abordant la description de l'eau liquide que les difficultés deviennent les plus sensibles. Tant que l'eau est figée on peut avoir un accès expérimental satisfaisant à sa structure. Mais à l'état liquide, la conjonction de la complexité et du changement rajoutent à la difficulté commune à tous les liquides, qui est celle de l'extrême mobilité des molécules, celle d'une organisation réticulaire renouvelée à un rythme de l'ordre de 10^{12} changements de configuration par seconde.

La présence de molécules dissoutes, comme c'est le cas dans les océans qui couvrent les 2/3 de la surface planétaire, ou dans les biofluides qui représentent de

70 % à 99 % de la masse des organismes végétaux et animaux, modifie à la fois la structure de l'eau vicinale entourant les solutés et celle du réseau connectif global.

Ces divers aspects sont abordés successivement en débutant par la description des liaisons dans l'eau cristalline, puis dans l'eau surfondue, puis dans l'eau liquide à l'état pur et finalement dans l'eau vicinale.

7.1. FORMATION DES LIAISONS

La formation d'une liaison hydrogène met en jeu cinq contributions principales :

1) Une énergie d'origine *électrostatique* qui correspond à l'interaction coulombienne, E_{el}. Elle peut être calculée par l'interaction de distributions de charges auxquelles on applique la loi de Coulomb ou par des méthodes de chimie théorique telles que la méthode des orbitales moléculaires (MO), du champ self-consistant (SCF) ou de perturbations. C'est la contribution attractive dominante et c'est une interaction fortement directionnelle, les dipôles des molécules voisines tendant à se disposer en position alignée selon l'interaction d'énergie minimum décrite au chapitre 4.

2) Une énergie *répulsive*, E_{rep} , correspondant au principe d'exclusion, évaluée par l'intégrale d'échange dans les calculs de chimie théorique.

3) Une contribution due à la *polarisation* d'une molécule A dans le champ de sa voisine B et vice versa, leur somme étant $E_{pol.}$

4) Une contribution de *transfert de charge*, E_{trans}, due à la délocalisation intermoléculaire des électrons. Le transfert de densité électronique s'effectue depuis la molécule *accepteur* de proton (à gauche sur la figure 7.1) vers la molécule *donneur* de proton. La densité de charge transférée est difficile à évaluer, n'étant pas une quantité observable. Son estimation par des calculs *ab initio* pour un dimère se situe vers 0.03 e_0 avec une modification de la densité électronique schématisée sur la figure 7.1, ici dans le cas d'un calcul CNDO. Quelles que soient les méthodes de calcul adoptées, l'énergie attractive due au transfert de charge est la deuxième contribution la plus importante après l'énergie électrostatique et sa grande sensibilité à l'orientation mutuelle des molécules renforce encore davantage la directivité de la liaison.

5) Enfin l'énergie de *dispersion*, E_{disp}, provient de la corrélation de phase entre les déplacements instantanés des électrons qui stabilise la liaison.

Pour juger de l'importance relative des diverses contributions on peut faire un calcul de chimie théorique sur le dimère $(H_2O)_2$ par l'une des méthodes MO, SCF ou de perturbation. Un calcul de perturbation, assez bien adapté à un petit système associé par liaison hydrogène, conduit aux valeurs suivantes, en kcal/mole :

$$E_{el} = -7.5 \qquad E_{rep} = +9.2 \qquad E_{pol} = -0.5$$
$$E_{trans} = -5.0 \qquad E_{disp} = -0.4$$

Soit au total ΔE = -4.2 kcal/mole.

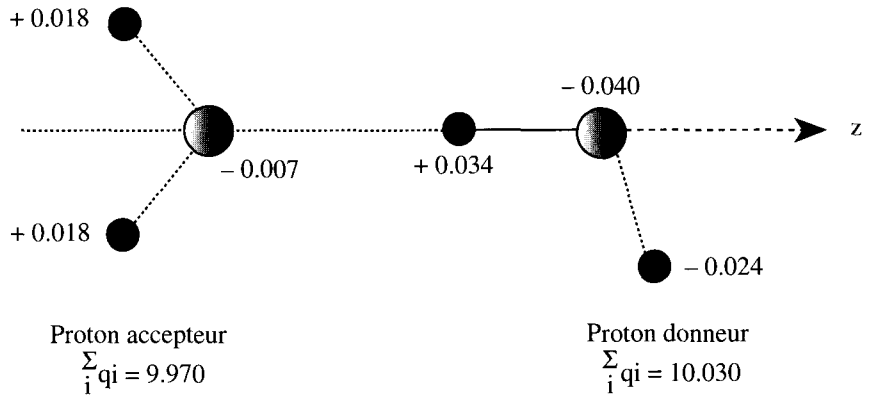


Figure 7.1 : Transfert de charge ($\Delta q = 0.030$ dans le dimère de H_2O.

Selon les méthodes de calcul on obtient des valeurs différentes pour chacune des contributions. En particulier l'importance relative des différents termes est assez variable. Cependant l'énergie attractive totale reste généralement comprise entre - 3.5 et - 7 kcal/mole, le plus souvent proche de - 4 à - 5 kcal/mole, en accord satisfaisant avec la valeur expérimentale de - 5 kcal/mole observée pour la dissociation d'un dimère.

7.2. CARACTÉRISTIQUES COMMUNES

Dans l'eau pure, liquide ou solide, les deux atomes d'hydrogène de chaque molécule et l'atome d'oxygène de ses proches voisines sont interconnectés par des liaisons H dont les caractéristiques générales sont peu sensibles au nombre, de deux à l'infini, des molécules associées entre elles. Lorsque l'environnement le permet, c'est-à-dire lorsque le nombre de proches voisins entourant chaque molécule est au moins de quatre, l'atome d'oxygène d'une molécule déterminée peut s'engager dans quatre liaisons H : deux par l'intermédiaire des atomes d'hydrogène de la molécule elle-même, formant des liaisons à 109°5 l'une de l'autre, et deux à partir de la paire d'électrons non partagés de l'oxygène vers les hydrogènes de molécules voisines. La disposition correspondant à ces quatre liaisons H est celle schématisée sur la figure 6.14, où on voit que les liaisons pointent à partir de l'oxygène d'une molécule centrale vers les quatre sommets d'un tétraèdre occupés par les atomes d'oxygène des molécules voisines.

Les caractéristiques communes à toutes les liaisons H, pour l'eau comme pour d'autres composés (par exemple HF, NH_3), portent sur les distances intermolécu-

laires et intramoléculaires, sur les polarités moléculaires, la directivité et la coopérativité.

1) Les *longueurs de liaisons intermoléculaires* sont notablement réduites par l'association, les molécules se rapprochant beaucoup plus que ne le permettrait la somme des rayons de van der Waals des atomes au contact. Ainsi la distance entre oxygènes intermoléculaires O–H-O est de 2.98 Å dans le dimère $(H_2O)_2$ isolé, 2.82 Å dans l'eau liquide et 2.76 Å dans la glace I, comparées à la distance de 3.6 Å qui correspondrait à la somme de la longueur de liaison O-H (1.0 Å) et des rayons de van der Waals de H (1.2 Å) et de O (1.4 Å). La figure 7.2 illustre cette interpénétration dans le cas du dimère.

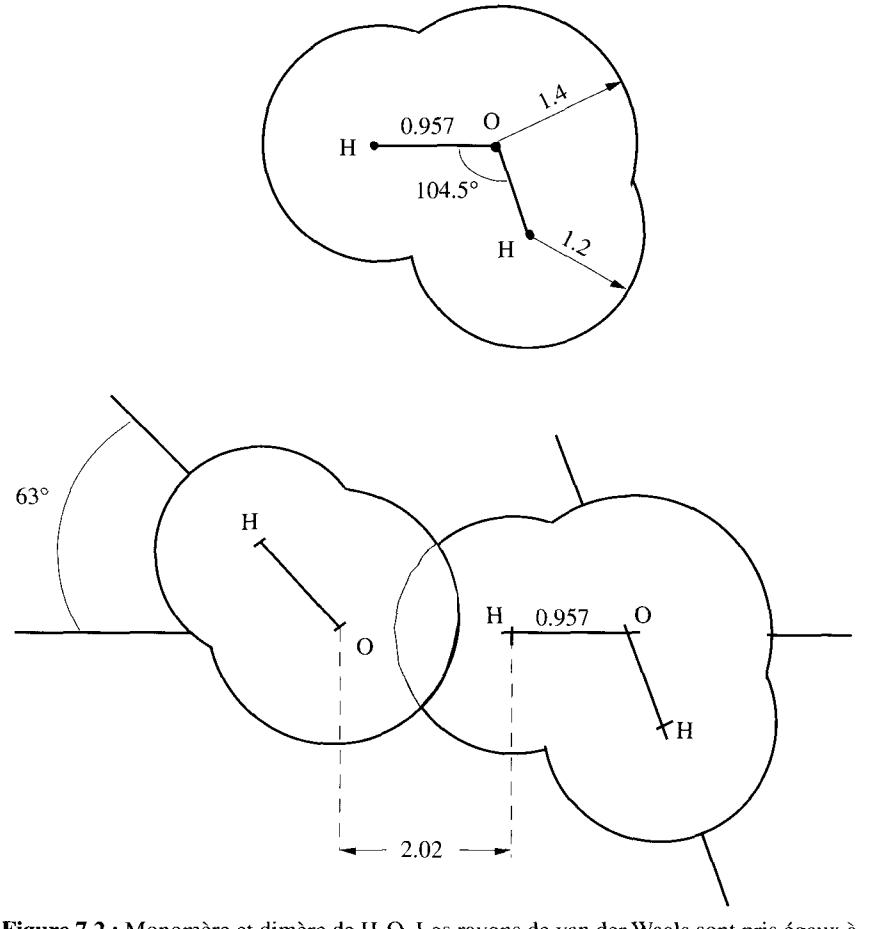


Figure 7.2 : Monomère et dimère de H_2O. Les rayons de van der Waals sont pris égaux à 1.2 Å pour l'atome H, 1.4 Å pour l'atome O et 1.41 Å pour l'ensemble de la molécule.

2) A l'inverse les *distances intramoléculaires sont allongées.* Comme dans toute liaison comportant un transfert de charge la position des noyaux est déplacée par rapport à leur position d'équilibre dans la molécule non associée, le proton se rapprochant de l'oxygène avec lequel il s'associe. La longueur de liaison OH passe ainsi de 0.957 Å dans la molécule isolée à 0.97 Å pour les molécules en phase liquide ou solide.

Le tableau 7.1 récapitule les valeurs des longueurs de liaisons pour divers états physiques de l'eau.

Tableau 7.1 : Distances intramoléculaires et intermoléculaires correspondant à divers états physiques de l'eau.

	l_{OH},Å (intra)	l_{HH},Å (intra)	l_{OO},Å (inter)	l_{O-H},Å (inter)
Monomère	0.957	1.5137	∞	∞
Dimère	0.957	1.5137	2.98	2.02
Liquide (200 °C)	0.97		2.94	1.97
Liquide (25 °C)	0.97	1.66	2.82	1.85
Glace	1.00	1.581	2.76	1.80

Une conséquence de l'élongation des liaisons intramoléculaires OH est l'affaiblissement de la force d'oscillateur entraînant un déplacement vers les basses fréquences du spectre de vibration dans l'infrarouge. D'autre part, dans les spectres de RMN, la diminution de densité électronique autour des protons produit un déplacement du signal RMN vers les basses fréquences. De sorte que ces deux spectroscopies, RMN et infrarouge, fournissent des méthodes très sensibles de caractérisation des liaisons H et sont couramment utilisées pour l'étude des systèmes contenant de l'eau sous diverses formes, par exemple en couches d'hydratation ou en inclusions. L'exemple des bandes spectroscopiques correspondant aux vibrations des liaisons OH dans divers composés liquides associés par liaisons hydrogène O-H–O illustre bien la caractérisation des liaisons par spectroscopie infrarouge. Selon l'intensité et la symétrie des liaisons H, la fréquence des vibrations ν_{OH} et le profil des bandes d'absorption correspondantes varient de manière spectaculaire. La figure 7.3 montre l'affaiblissement progressif de la fréquence ν_{OH} accompagnant l'augmentation de la force des liaisons hydrogène, reflétée par le raccourcissement des distances O-H–O entre atomes d'oxygène appartenant à des molécules voisines associées, pour différents composés liquides.

Les séparations de l'ordre de 2.8 à 2.9 Å correspondent à des énergies de liaisons faibles à moyennes, jusqu'à 5 à 6 kcal/mole environ comme dans l'eau liquide, et un glissement spectral $\Delta\nu$ de 100 à 300 cm^{-1} par rapport à la fréquence ν_{OH} = 3 600 cm^{-1} en l'absence de liaison H. Les distances O-H–O entre 2.6 et 2.8 Å correspondent à des énergies de liaison moyennes à fortes, entre 6 et 9 kcal/mole, observées par exemple dans le dimère de l'acide formique, le glissement de

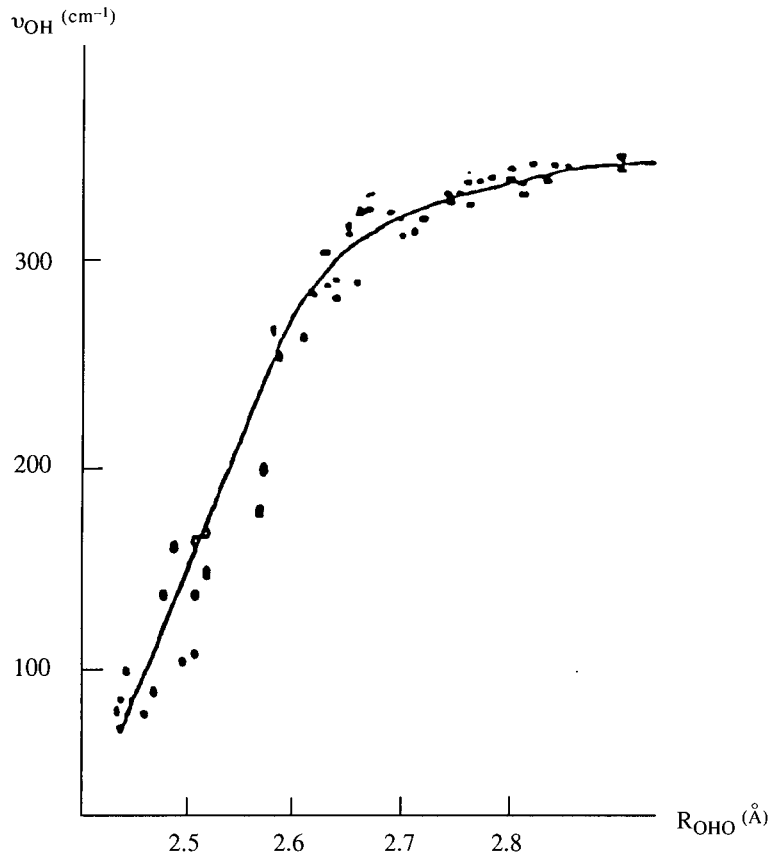


Figure 7.3 : Déplacement de la fréquence de vibration ν_{OH} en fonction de l'élongation de la liaison hydrogène O-H–O. (D'après S. Bratos, H. Ratajczak et P. Viot, dans *Hydrogen Bonded Liquids,* J.C. Dore et J. Teixeira Ed.)

fréquence $\Delta\nu$ étant très important, de 300 à 1 000 cm^{-1}. Les liaisons les plus fortes se rencontrent dans des complexes formés entre des acides ou des bases et les molécules d'eau, ou d'autres composés associés. Elles se différencient en deux catégories selon leur symétrie, celle-ci se manifestant dans des caractéristiques spectrales très différentes. Les liaisons H fortes asymétriques correspondent à des distances interoxygènes de 2.5 à 2.6 Å, des énergies de 9 à 15 kcal/mole et des bandes d'absorption infrarouge très larges, extrêmement intenses et déplacées de 1 500 à 2 000 cm^{-1}. Les liaisons H fortes quasi symétriques, assez rares en phase liquide, peuvent resserrer la liaison O-H–O jusqu'à 2.45 Å avec des énergies allant jusqu'à 20 kcal/mole et des glissements de fréquences entre 2 000 et 3 000 cm^{-1}. Les profils des bandes correspondant aux liaisons les plus fortes et les plus

symétriques changent complètement, leur largeur diminuant d'un facteur 10. La figure 7.4 illustre les profils de bandes types correspondant à ces différents cas : (a) les molécules libres ; (b) les molécules faiblement associées ; (c) l'association moyenne à forte ; (d) l'association forte asymétrique ; (e) l'association forte quasi symétrique ; (f) l'association très forte et symétrique.

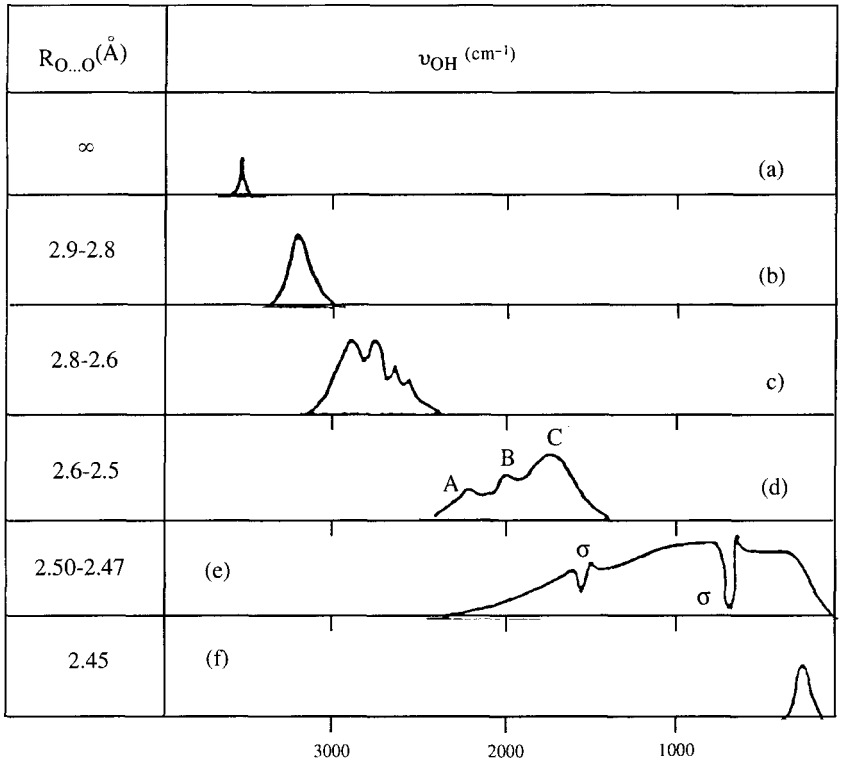


Figure 7.4 : Profils des bandes spectroscopiques dans l'infrarouge en fonction de l'intensité des liaisons hydrogène. (D'après S. Bratos, H. Ratajczak et P. Viot, dans *Hydrogen Bonded Liquids*, J.C. Dore et J. Teixeira Ed.)

3) L'association augmente la *polarité* des molécules. Ainsi on mesure un moment dipolaire égal à 2.60 D pour le dimère $(H_2O)_2$, supérieur à la somme vectorielle des moments individuels de 1.85 D.

La liaison H est elle-même hautement polarisable. La grande mobilité du proton et des électrons qui l'environnent forment un ensemble extrêmement sensible aux champs extérieurs. Une conséquence importante de cette forte polarisabilité est la non-additivité des énergies de liaison H, donc des potentiels de paires, quand on augmente le nombre des molécules entrant dans un complexe associé.

4) La *directivité* des liaisons H est une conséquence des deux contributions attractives majeures : électrostatique et de transfert de charge, toutes les deux hautement directionnelles. Dans le cas de l'eau leurs effets s'ajoutent mais pour d'autres composés les deux types d'interactions peuvent être en compétition et c'est alors leur bilan dans l'énergie de liaison qui détermine l'organisation stérique des complexes associés. Toujours dans le cas de l'eau, cette directionnalité des forces attractives se conjugue à celle des contraintes répulsives imposées par les enveloppes de van der Waals des atomes H et O, anisotropes, déformées par leur implication dans les liaisons hydrogène (figure 7.9).

5) Enfin, l'association est toujours un processus *coopératif*. L'augmentation progressive du nombre des molécules entrant dans un complexe accroît la force des liaisons H dans ce complexe, deux molécules étant d'autant plus fortement liées que chacune d'elles participe à plusieurs liaisons H. Ce renforcement se traduit par des effets mesurables sur les longueurs de liaisons : les distances intermoléculaires se contractent tandis que les distances intramoléculaires s'allongent.

Dans le cas de l'eau les bandes de vibrations OH sont modifiées en position et en intensité dans le spectre infrarouge. La position est déplacée vers les basses fréquences et l'intensité est augmentée proportionnellement au carré de la dérivée $(d\mu/dl_{OH})$, où μ est le moment dipolaire et l_{OH} la longueur de liaison. L'accroissement d'intensité est très notable, selon une séquence croissante en fonction du nombre de liaisons H par molécule, depuis le dimère jusqu'au liquide pur (3.5 liaisons H/molécule en moyenne) et au cristal (4 liaisons H/molécule). Les corrélations entre molécules d'eau voisines se manifestent aussi par l'apparition d'un spectre de résonance en diffusion Raman. Son intensité reflète le nombre des proches molécules voisines dont les oscillations de liaison se couplent et se mettent en phase (figure 7.20).

7.3. LIAISONS DANS LES GLACES

La glace de type I hexagonale est la forme la plus naturelle de glace, qui se rencontre aussi bien dans les simples cristaux de neige que dans les grands icebergs des calottes polaires et dont une particularité bien connue est la densité à 0.93 $g.cm^{-3}$, plus faible que celle de l'eau liquide, due à une structure exceptionnellement ouverte. C'est l'une des treize formes cristallographiques connues de l'eau solide, dont onze sont des phases cristallines et deux des phases amorphes. Les deux phases amorphes se distinguent entre elles par leurs densités mais leurs structures sont désordonnées comme celle de l'eau liquide, à la seule différence que les mouvements moléculaires de translation et de rotation sont gelés. Dans les phases cristallines, les molécules sont disposées en réseau suivant des motifs variables selon les domaines de température et de pression : la figure 7.5 et le tableau 7.2 montrent ces domaines d'existence et quelques caractéristiques des phases cristallines.

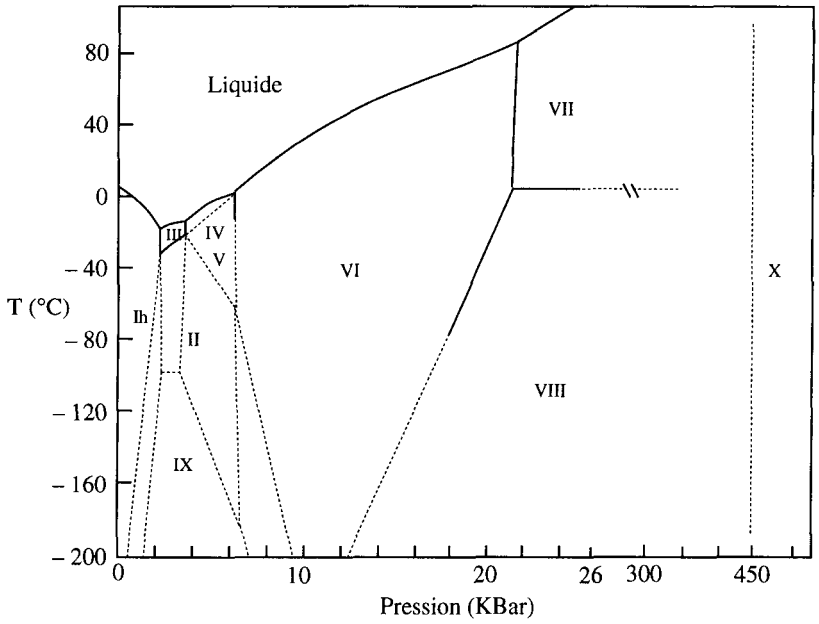


Figure 7.5 : Phases cristallines de l'eau. (D'après H. Savage, dans *Water Science Reviews, 2.*)

Tableau 7.2 : Caractéristiques des glaces. (D'après H. Savage, dans *Water Science Reviews, 2.*)

Formes cristallographiques des glaces	Longueurs des liaisons H	Angles,deg O - O - O	Densité ($g\ cm^{-3}$)	Nombre de molécules par maille
Ih	2.76	109	0.931	4
Ic	2.75	109;5	0.93	2
II	2.77-2.84	81-128	1.18	12
III	2.75-2.80	87-144	1.16	12
IX(III)	2.75-2.80	87-144	1.16	12
IV	2.79-2.92	88-128	1.27	16
V	2.76-2.80	84-128	1.23	10
VI	2.80-2.82	76-128	1.31	12
VII	2.90	109.5	1.50	5
VIII	2.88	109.5	1.50	5

La figure 7.6 montre le réseau hexagonal de la glace I, les sommets étant occupés par les atomes d'oxygène tandis que les atomes d'hydrogène, non représentés, se situent le long des liaisons en positions asymétriques, les deux plus proches de chaque sommet appartenant à la même molécule d'eau.

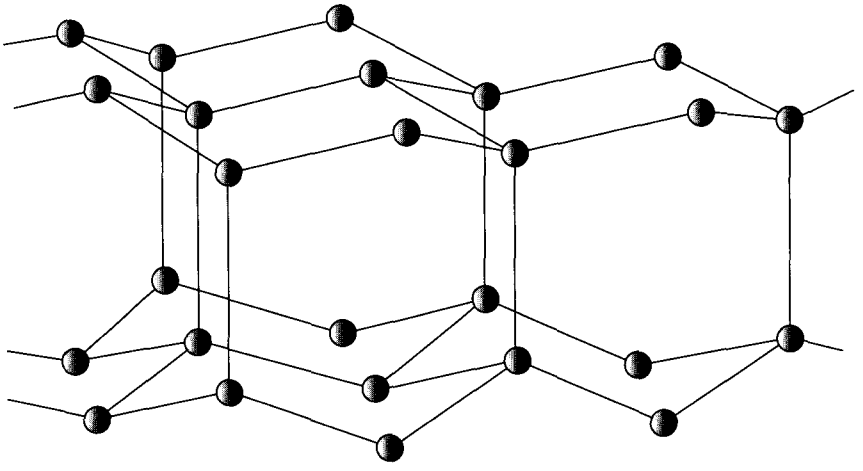


Figure 7.6 : Réseau de liaisons hydrogène dans la glace ; les sommets sont les atomes d'oxygène, les atomes d'hydrogène sont localisés disymétriquement le long des liaisons.

Toutes les formes de glace cristalline sont tétracoordonnées, chaque molécule étant liée à quatre voisines par l'intermédiaire de quatre liaisons H. Plusieurs, telles que la glace I, présentent un désordre des atomes d'hydrogène dont les positions par rapport aux oxygènes sont dissymétriques, la liaison O-H covalente étant plus courte que la liaison H–O hydrogène. En plus de ce désordre longitudinal selon l'axe O-H–O, il existe un désordre transversal des mêmes atomes H donnant à la liaison hydrogène une configuration incurvée, représentée sur la figure 7.7. Malgré le caractère très directionnel de la liaison H cette courbure reste peu coûteuse en énergie jusqu'à un débattement angulaire de 20 à 30° de part et d'autre de l'axe O-H–O.

Si les liaisons hydrogène présentent une certaine tolérance angulaire, il n'en va pas de même des liaisons covalentes déterminant la géométrie moléculaire : les angles HOH de la molécule restent inchangés dans les phases condensées et de ce fait le débattement des atomes d'hydrogène est corrélé à un certain désordre des atomes d'oxygène, leur permettant d'occuper des positions décalées par rapport aux sommets des tétraèdres réguliers de la glace I. Tous ces désordres cumulés offrent en fait des marges par lesquelles la structure s'ajuste pour optimiser les deux contraintes dominantes : les forces répulsives d'origine stérique et les forces attractives d'alignement par les liaisons hydrogène.

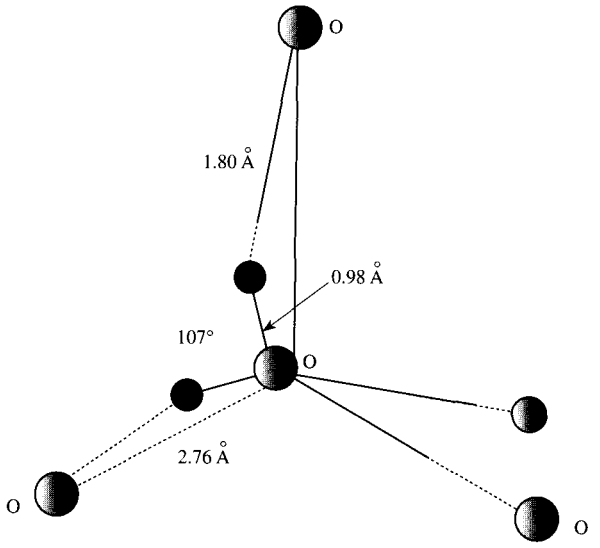


Figure 7.7 : Débattement des atomes d'hydrogène dans la structure tétraédrique. (D'après W.H. Kuhs et M.S. Lehmann, dans *Water Science Reviews, 2.*)

La prise en compte du désordre longitudinal des hydrogènes reste un exemple de calcul statistique très simple à partir des quatre règles dites « règles de glace ». Le calcul, dû à Pauling, montre qu'il existe une entropie résiduelle attribuable à la structure du réseau de liaisons hydrogène dans la glace. Les règles sont les suivantes :

1) La molécule d'eau a la même géométrie dans la glace qu'à l'état libre. 2) Chaque molécule d'eau oriente ses deux atomes d'hydrogène vers les deux sommets d'un tétraèdre occupés par les atomes d'oxygène des molécules voisines. 3) Il n'y a qu'un atome d'hydrogène entre chaque paire d'atomes d'oxygène voisins. 4) Les molécules environnantes non adjacentes n'influent pas sur la configuration adoptée.

Selon ces règles il existe six configurations possibles pour chaque molécule d'eau fixée par son oxygène à un site du réseau. Ces configurations sont schématisées sur la figure 7.8 où quatre liaisons OH partent de chaque site : deux courtes dans lesquelles l'oxygène est donneur et deux longues dans lesquelles l'oxygène est accepteur.

A partir de chaque atome d'oxygène la probabilité de trouver un hydrogène en position rapprochée dans une direction donnée est 1/2 et la probabilité de trouver deux hydrogènes en positions rapprochées dans deux directions est donc $1/2 \times 1/2 = 1/4$. Pour N molécules le nombre total de configurations est $(6 \times 1/4)^N = (3/2)^N$, correspondant à une entropie $S = kln\ (3/2)^N = R \ln (3/2) = 3.38$ J. mol^{-1}. deg^{-1}, en excellent accord avec la valeur expérimentale 3.41 J.mol^{-1}.deg^{-1}.

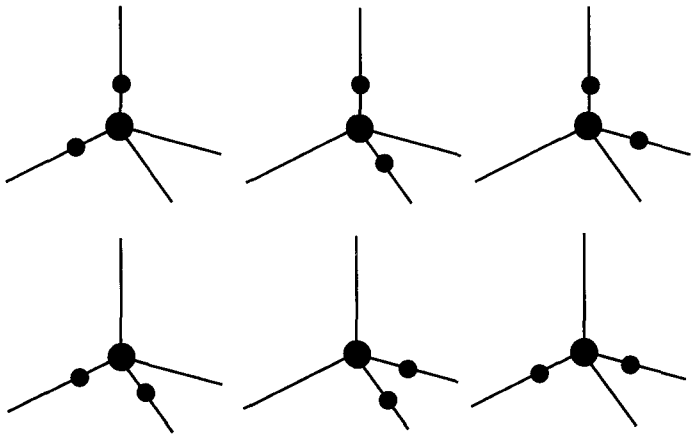


Figure 7.8 : Six positions possibles des atomes H par rapport à l'atome O dans une structure tétraédrique. (D'après W.H. Kuhs et M.S. Lehmann, dans *Water Science Reviews, 2.*)

L'analyse des dispositions mutuelles des molécules d'eau dans les diverses structures solides des glaces et des hydrates permet de calculer l'anisotropie des forces répulsives due à la déformation du nuage électronique : les enveloppes de van der Waals des atomes O et H adoptent des géométries asphériques, dépendant de la densité électronique locale, sous l'influence des liaisons où sont engagés ces atomes. Ces déformations se manifestent dans les valeurs des distances au proche contact entre des atomes non liés tels que l'oxygène O_1 d'une molécule 1 et l'hydrogène H_2 le plus éloigné d'une molécule proche voisine 2. On constate que cette distance O_1-H_2 est remarquablement constante entre 3.0 Å et 3.1 Å pour toutes les structures des glaces ou des hydrates solides connues, y compris les phases à très haute densité. Cette valeur est sensiblement supérieure à la somme des rayons de van der Waals centrés sur les atomes, soit 2.5 Å en adoptant 1.5 Å et 1.0 Å pour O et H respectivement. Cet excédent systématique et les valeurs des autres distances interatomiques O-O et H-H dans l'ensemble des structures correspondent à des enveloppes de van der Waals anisotropes et décentrées. La figure 7.9 représente les enveloppes des atomes O et H avec des distances d'approche minimum dépendant de la direction d'approche par rapport à la molécule.

On voit que pour l'oxygène la distance minimum peut prendre trois valeurs distinctes selon la région de l'atome approchée : environ 1.8 Å dans la région *A* entourant les paires électroniques libres, environ 1.7 Å dans la région opposée *B* située entre les hydrogènes de la molécule et environ 1.6 Å dans les régions intermédiaires *C* entre les paires libres et les hydrogènes, constituant la zone de plus proche contact avec les hydrogènes non liés d'une molécule voisine. De la même manière le déplacement de la densité électronique de l'hydrogène vers le centre de l'oxygène produit une anisotropie et un décentrage de l'enveloppe de van der Waals avec des distances minimum variant entre 0.9 Å et 1.5 Å selon les angles d'approche.

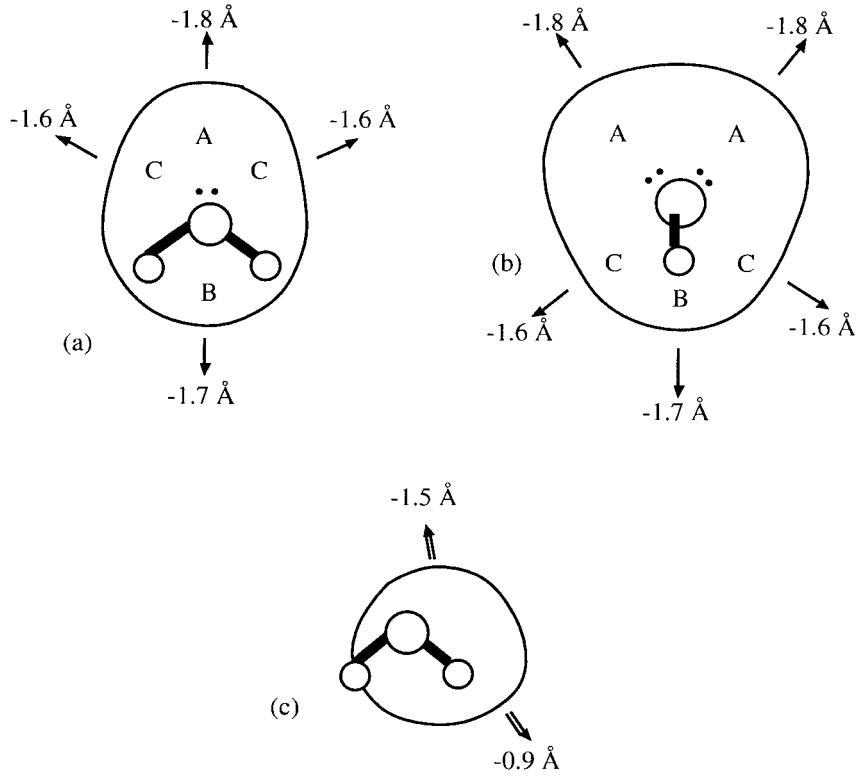


Figure 7.9 : Enveloppes de van der Waals anisotropes et décentrées autour des atomes d'oxygène (a) et (b) et d'hydrogène (c) dépendant des directions de contact avec les plus proches molécules voisines. (D'après H. Savage, dans *Water Science Reviews, 2.*)

Les configurations électroniques que l'on déduit ainsi des structures cristallographiques sont le résultat d'une systématique sur l'ensemble des phases solides, qui reste valable pour toutes les structures de l'eau, liquide ou solide. Elles permettent d'attribuer leur rôle réel aux forces répulsives dans l'alignement, conjointement aux forces attractives des liaisons hydrogène. Si l'on examine le bilan total des interactions entre une molécule d'eau et ses quatre proches voisines, on peut compter 24 interactions répulsives et quatre interactions attractives entre la totalité des atomes : douze interactions répulsives entre atomes O et H non liés, à une séparation de 3.1 Å, huit interactions répulsives entre atomes H non liés distants de 2.3 Å en moyenne et quatre interactions répulsives entre atomes O liés par liaison hydrogène, distants de 2.8 Å en moyenne. L'ensemble de ces interactions est contrebalancé par les quatre interactions attractives des liaisons hydrogène, distantes de 1.8 Å en moyenne, assurant la cohésion de la structure. Le schéma de la figure 7.10 permet de visualiser ces interactions.

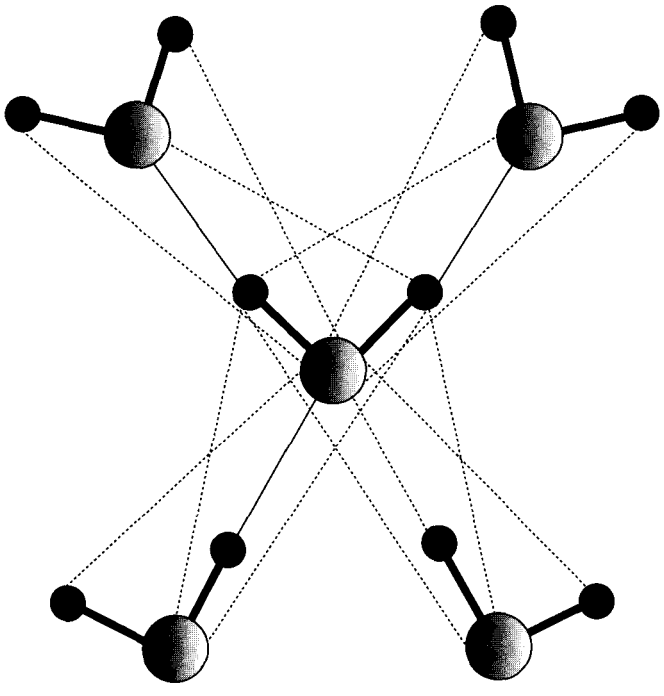


Figure 7.10 : Vingt-quatre interactions répulsives et quatre interactions attractives entre une molécule et ses quatre proches voisines. (D'après H. Savage, dans *Water Science Reviews*, 2.)

Finalement l'action structurante des liaisons hydrogène dans l'eau s'exprime doublement : d'une manière attractive directe et d'une manière répulsive indirecte. Les forces attractives sont très directionnelles sous l'effet des interactions électrostatiques et de transfert de charge. Les forces répulsives sont très directionnelles également sous l'effet de l'anisotropie induite par la déformation du nuage électronique accompagnant la formation des liaisons hydrogène.

7.4. L'EAU EN SURFUSION

Il est possible de retarder la cristallisation de l'eau lors de son refroidissement au-dessous du point triple à 0 °C sur un intervalle de températures assez large puisque la plus basse température atteinte est - 41 °C et que certaines théories prévoient une limite à - 46 °C. L'intérêt de ce domaine est qu'il prolonge et accentue les anomalies apparaissant au voisinage du point triple et que leur étude dans ces conditions extrêmes permet de les expliquer en suivant l'évolution progressive de la structure.

Dans un composé ordinaire, solide ou liquide, une élévation de température provoque la dilatation du milieu par l'accroissement des distances intermoléculaires, une conséquence de l'anharmonicité des vibrations. Le même processus existe dans l'eau. Cependant l'augmentation d'amplitude des vibrations moléculaires y a un effet supplémentaire qui se superpose à l'effet habituel mais qui ne dépend pas de la température de la même manière. Le mouvement moléculaire en cause est un déplacement transversal des atomes d'hydrogène par rapport à l'axe O-H–O de la liaison où ils sont engagés. Les molécules étant rigides, cette vibration transversale s'accompagne d'une oscillation angulaire de toute la molécule qui est son mouvement de libration. Ce mouvement constitue le mécanisme de rupture des liaisons hydrogène, et de ce fait il joue un rôle aussi important dans le domaine temporel que l'association par liaison H dans le domaine spatial : il définit l'échelle de temps la plus courte de la dynamique, commandant la mobilité rotationnelle et translationnelle des molécules dans le milieu. Lorsque les ruptures deviennent de plus en plus fréquentes, accompagnant une élévation de température depuis le domaine de surfusion jusqu'au-dessus du point triple, les structures d'association se parcellisent et leur assemblage devient plus compact. Ceci explique l'augmentation de la densité tant que ce processus l'emporte sur la dilatation, puis son passage par un maximum avant de diminuer ensuite normalement. L'eau est le seul composé connu ayant ainsi un maximum de densité au-dessus de sa température de fusion, à 3.98 °C pour H_2O, à 11.19 °C pour D_2O et à 14.40 °C pour T_2O. Ce comportement est illustré sur la figure 7.11.

Bien d'autres propriétés thermodynamiques et des coefficients de transport présentent des anomalies en fonction de la température, traduisant au niveau macroscopique l'évolution de l'organisation moléculaire : la compressibilité (figure 7.12) passe par un minimum à 46 °C au lieu d'augmenter avec la température, la chaleur spécifique double sa valeur dans le domaine de surfusion en passant de 0 °C à - 20 °C, la viscosité de même augmente de manière anormalement forte à basse température et de plus présente un coefficient de pression négatif : au-dessous de 30 °C une augmentation de pression se traduit par une fluidité accrue.

L'étude expérimentale des modifications structurales responsables de ces propriétés atypiques de l'eau met en jeu les mesures de diffraction de neutrons et de rayons X et diverses méthodes expérimentales sensibles à la dynamique : RMN, relaxation diélectrique, spectroscopie de libration en infrarouge lointain, diffusion quasi élastique et inélastique des neutrons, diffusion Rayleigh dépolarisée de la lumière. Ainsi les mesures par diffraction des rayons X et des neutrons montrent qu'un abaissement de température dans la zone de surfusion produit un éloignement progressif des molécules de la deuxième couche de proches molécules voisines, accompagné d'un réarrangement de la position des atomes d'oxygène selon une ouverture croissante des angles O-O-O vers la valeur limite de 108 °C correspondant à une structure de coordination tétraédrique régulière. Dans le même temps les mesures des coefficients de transport et des temps de réorientation et de diffusion translationnelle confirment la stabilisation et l'augmentation du nombre

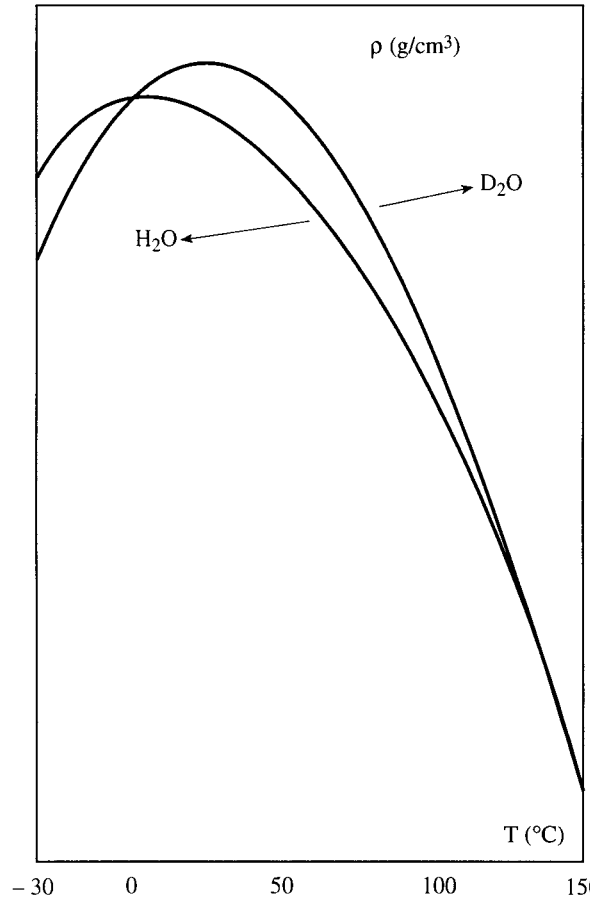


Figure 7.11 : Variation de la densité en fonction de la température. (D'après S.H. Chen et J. Teixeira, *Adv. Chem. Phys.*, 64 (1986), 1.)

des liaisons hydrogène au cours de l'abaissement de température. Les processus qui dépendent plus étroitement de la rupture des liaisons hydrogène, tels que les sauts translationnels de diffusion qui demandent la rupture simultanée de plusieurs liaisons, sont ceux qui varient le plus dans cet intervalle de température, démontrant la sensibilité du taux de rupture à l'effet de température.

L'approche expérimentale est complémentaire de la description moléculaire fournie par les simulations numériques sur ordinateur. Ces deux approches convergent vers une représentation commune des interconnexions entre molécules d'eau sous la forme de petits multimères dont la géométrie et la concentration évoluent avec la température : l'abaissement de température favorise la formation de petits *polyèdres* non contraints dont les structures ouvertes sont proches des

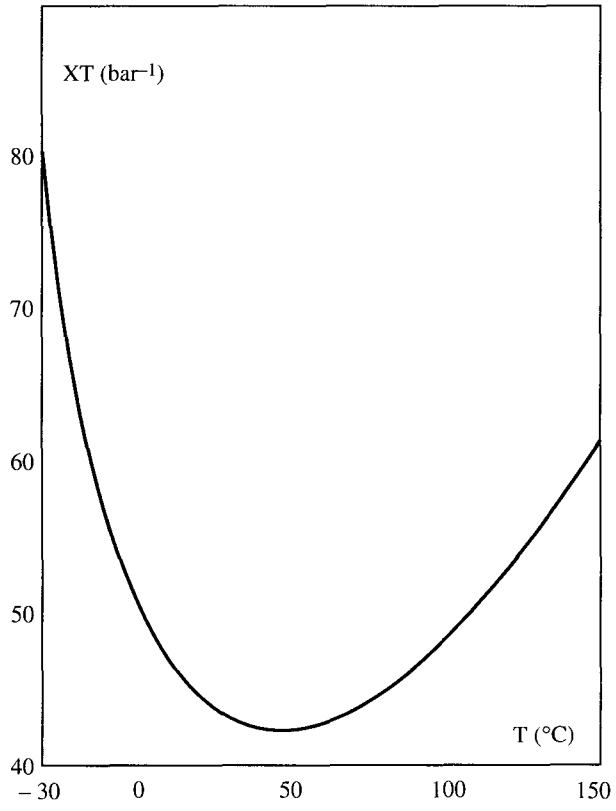


Figure 7.12 : Variation de la compressibilité en fonction de la température. (D'après S.H. Chen et J. Teixeira, *Adv. Chem. Phys.*, 64 (1986), 1.)

structures cristallines. La figure 7.13 montre des exemples de tels polyèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et les angles O-O-O approchent la valeur 108° des assemblages tétraédriques.

Au voisinage du point triple ces polyèdres sont assez peu nombreux et dilués dans le réseau de liaisons hydrogène de l'eau liquide. Lorsque la température décroît ils augmentent en nombre et en stabilité et les polyèdres peuvent s'agréger entre eux pour former des amas plus étendus. En se généralisant à l'approche de la limite de surfusion, ce processus de condensation provoque des fluctuations croissantes de densité et d'entropie qui expliquent les divergences observées dans les propriétés thermodynamiques, selon des lois semblables à celles caractérisant l'approche d'une température critique, ici la température hypothétique de - 46 °C. Globalement, la densité du milieu diminue et sa viscosité augmente corrélativement à la croissance des microstructures plus ouvertes et plus rigides.

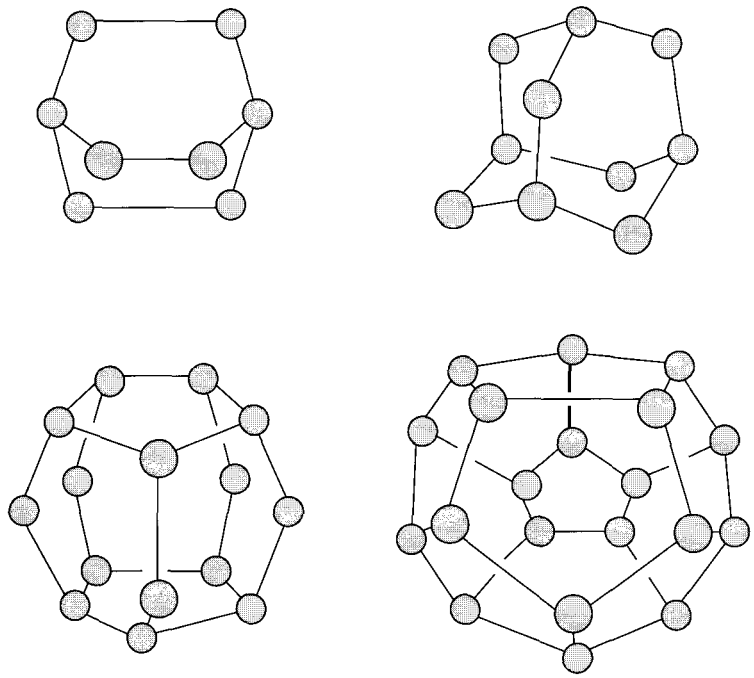


Figure 7.13 : Exemples de polyèdres formés par les molécules d'eau. (D'après F.H. Stillinger, dans *Science*, 209 (1980), 451.)

7.5. STRUCTURES DANS L'EAU LIQUIDE

Ce n'est que très progressivement que les multiples implications de l'association ont été identifiées dans la structure et les propriétés de l'eau, et notre compréhension en est encore très incomplète. Une étape importante vers cette compréhension a été franchie avec les premières simulations de l'eau par dynamique moléculaire numérique dues à A. Rahman, à partir de 1971. Depuis cette avancée plusieurs centaines de travaux scientifiques traitent chaque année de la simulation de l'eau et des solutions aqueuses avec de nouveaux potentiels, de nouvelles conditions aux limites, la prise en compte améliorée des effets à plusieurs corps et des effets quantiques, la durée supérieure du calcul permettant aussi de gagner en précision et en temps d'évolution du système. Mais c'est indubitablement la modélisation des alignements moléculaires par des interactions électrostatiques simulant les liaisons hydrogène qui a permis à l'eau modélisée de représenter le mieux la structure microscopique de l'eau réelle. La constitution de ce modèle et sa mise en œuvre ont été décrites au chapitre 6 avec des exemples

des fonctions potentielles adoptées pour l'eau dans la section 6.4.5. L'organisation du réseau de liaisons hydrogène et son évolution en fonction de la température et de la densité sont parmi les résultats les plus intéressants fournis par ces modélisations.

Une première quantité significative est le nombre n_H de liaisons hydrogène formées par chaque molécule, comparé à la coordination 4 de la glace. En effet l'augmentation de densité qui accompagne la fusion de la glace indique une disposition des molécules plus compacte dans la phase liquide. Par contre l'allongement de la distance O-H–O observé par diffraction des rayons X et des neutrons jusqu'à 2.82 Å correspond à un relâchement des distances entre les oxygènes des molécules associées. Ce paradoxe apparent indique simplement que la coordination régulière tétraédrique est partiellement perdue au profit de structures plus contraintes et plus désordonnées permettant un plus proche contact. Statistiquement, le nombre moyen de liaisons hydrogène intactes par molécule diminue.

Ce nombre moyen, n_H, est central à toute description microscopique de l'eau liquide. Il peut être estimé d'après les mesures spectroscopiques en infrarouge et comparé à la représentation moléculaire précise fournie par les modèles. Partant d'une modélisation par simulation numérique on dispose à chaque instant des positions, vitesses et énergies de chaque molécule du système et on désire compter le nombre moyen de proches molécules voisines associées par liaison H à chacune des molécules. Il faut donc définir un critère d'association. Les positions fournissent des indications peu précises car les liaisons peuvent exister dans différentes configurations plus ou moins contraintes. On choisit donc un critère portant sur l'énergie d'interaction de paire pour laquelle on définit un seuil, V_H . Au-dessous de ce seuil pour les valeurs $V < V_H$, l'énergie correspond à deux molécules liées, tandis qu'au-delà du seuil pour $V \geq V_H$, on considère qu'il n'y a pas de liaison hydrogène. Le seuil doit être soigneusement choisi car le nombre moyen n_H en dépend : un seuil faible correspond à un trop grand nombre de molécules associées et à l'inverse un seuil trop élevé conduit à n_H trop faible, une condition du choix étant que $n_H = 4$ pour la glace. On peut visualiser l'influence de l'énergie d'association sur le nombre moyen de liaisons H par molécule sur le diagramme de la figure 7.14, réalisé à partir de trois simulations numériques avec des potentiels d'interaction différents.

Les trois simulations sont en très bon accord et font apparaître une région d'énergie comprise entre - 2.5 et - 7 kcal/mole où plusieurs liaisons H sont formées par molécule. En choisissant un seuil commun pour les différents modèles de manière assez large, pour permettre à différentes configurations de liaison d'être prises en compte, on obtient pour V_H = - 2.25 kcal/mole les valeurs de n_H figurant sur le tableau 7.3. Les calculs correspondent à six potentiels d'interaction différents et portent sur les nombres moyens n_H, les énergies de liaison V, les angles moyens de liaisons O-H–O, et les pourcentages de molécules impliquées dans N liaisons hydrogène en fonction de N.

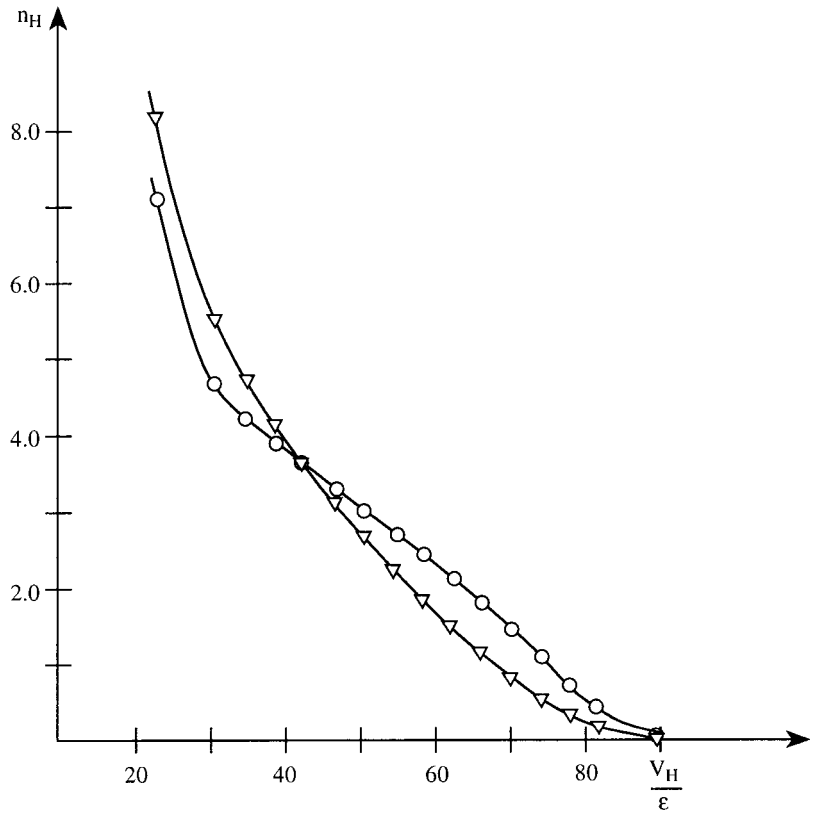


Figure 7.14 : Nombre moyen de liaisons par molécule d'eau en fonction de l'énergie de liaison. (D'après A. Geiger, F.H. Stillinger et A. Rahman, *J. Chem. Phys.*, 70 (1979), 4185.)

Toutes les simulations donnent des valeurs de n_H comprises entre 3.5 et 3.73, des énergies de liaisons H comprises entre - 3.95 et - 4.34 kcal/mole et des pourcentages de 77 % à 81 % de molécules dans des structures à trois ou à quatre liaisons H par molécule. Un faible pourcentage de molécules, de l'ordre de 10 %, comporte jusqu'à cinq liaisons H par molécule, ce qui correspond à l'existence de liaisons *bifurquées* réparties moitié-moitié entre l'atome d'hydrogène d'une liaison OH et deux atomes d'oxygène appartenant à deux molécules voisines.

Les simulations peuvent aussi fournir des renseignements plus détaillés tels que la répartition de l'énergie de liaison suivant les interactions répulsives, coulombiennes et de dispersion. Une conséquence intéressante des valeurs de n_H figurant au tableau 7.3 est qu'elles se situent largement au-dessus du seuil dans un modèle de percolation. Si l'on fait correspondre au maillage connectif formé par l'association des molécules entre elles une représentation topologique des liaisons dite *modèle de percolation* ou *modèle de gel,* au-delà d'un certain nombre de con-

nexions n_p correspondant au *seuil de percolation,* un chemin connectif s'établit parcourant tout l'espace disponible, le *chemin de percolation.* Toutes les liaisons ne participent pas obligatoirement au même chemin : certaines restent incluses dans des mailles ou des petites parcelles à nombre restreint de partenaires. Le seuil $n_p = 1.55$ est un nombre critique caractéristique du réseau de la glace I, au-dessous duquel les liaisons ne forment que des petites entités indépendantes dont le nombre diminue rapidement quand $n_H > n_p$ augmente. Pratiquement, dès que $n_H > 2$ la fraction de connexions non incluses dans le réseau devient négligeable, ce qui place l'eau liquide largement au-dessus du seuil de percolation avec n_H compris entre 3 et 4.

Tableau 7.3 : Répartition moyenne des liaisons hydrogène autour de chaque molécule dans l'eau liquide à 25° C et 1 atm. Les pourcentages correspondent aux proportions de molécules d'eau engagées dans 1, 2, 3, 4 ou 5 liaisons H. La définition d'une liaison H correspond à une énergie d'interaction inférieure au seuil V_H= -2.25 kcal/mole = -3.80 kT/molécule à 25 °C. (D'après W.L. Jorgensen et coll., *J. Chem. Phys.*, 79 (1983) 926.)

	SPC	TIP3P	BF	TIPS2	TIP4P	ST2
n_H	3.54	3.50	3.73	3.54	3.57	3.67
V (liaisonH), kT/molécule	-7.33	-7.10	-6.67	-7.01	-7.05	-7.20
Angle O-H-O,deg	156	155	154	158	158	153
% 1 liaison H/H_2O	1.0	1.3	0.9	0.9	0.8	0.7
% 2 liaison H/H_2O	9.6	10.9	7.9	9.5	8.8	6.8
% 3 liaison H/H_2O	34.1	35.7	29.5	33.0	33.7	29.4
% 4 liaison H/H_2O	46.2	41.5	43.2	47.8	46.8	52.1
% 5 liaison H/H_2O	8.6	9.9	16.4	8.3	9.5	10.4

L'intérêt d'un tel modèle, couramment utilisé pour représenter des réseaux de connexions aléatoires, est de fournir une très bonne description de la distribution des agrégats de liaisons hydrogène dans l'eau, en excellent accord avec les résultats des simulations numériques : les distributions des agrégats selon le modèle de percolation et selon les résultats de simulations numériques sont comparées sur la figure 7.15. Les courbes continues représentent les distributions binomiales f_j extraites du modèle de percolation : on définit cinq classes distinctes de molécules d'eau. La classe zéro contient les molécules n'ayant aucune liaison H avec d'autres. Les classes 1, 2, 3, 4 contiennent les molécules formant respectivement 1, 2, 3 ou 4 liaisons hydrogène avec leurs proches voisines. La fraction de molécules appartenant à la classe j est donnée par l'expression binomiale :

$$f_j = \frac{3!}{j!\,(4-j)!}(n_H)^j\left(1-\frac{n_H}{4}\right)^{4-j}$$

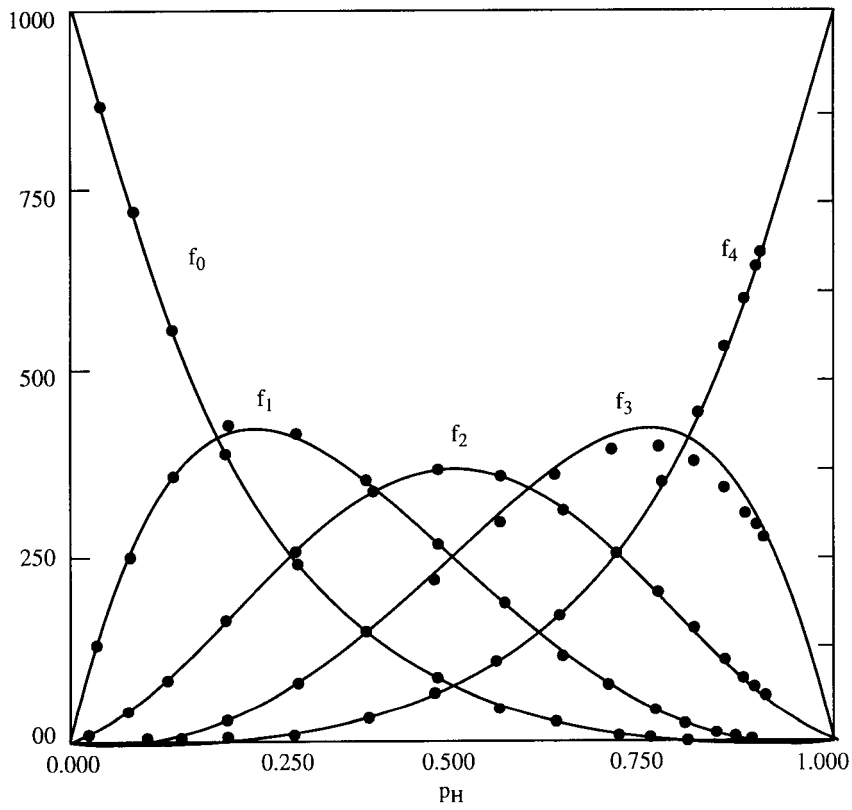


Figure 7.15 : Fraction de molécules f_j appartenant à la classe j en fonction de la probabilité de liaison $p_H = n_H/4$. (D'après R.L. Blumberg, H.E. Stanley, A. Geiger et P. Mausbach, *J. Chem. Phys.*, 80.)

n_H étant le nombre moyen de liaisons H intactes par molécule d'eau.

Dans la mesure où ce diagramme établit une correspondance entre le nombre n_H et la distribution des molécules d'eau de différentes classes parmi chaque type de structure, il permet d'expliquer les propriétés de l'eau en fonction de la température et de la densité par l'évolution de la concentration en molécules de chaque classe, particulièrement de classe 4 à coordination tétraédrique.

Considérons par exemple l'influence des fluctuations de densité sur un coefficient de réponse thermodynamique, la compressibilité. La compressibilité isotherme K_T, qui représente le coefficient de variation de la densité en réponse à une variation de pression appliquée sur un échantillon, s'exprime en fonction des fluctuations de densité $\delta\rho$ par la relation :

$$K_T = \frac{(\delta\rho)^2}{\bar{\rho}^2}\frac{V}{kT}, \quad \delta\rho = \rho - \bar{\rho}$$

où $\delta\rho$ est l'écart par rapport à la densité moyenne et k la constante de Boltzmann. Dans les liquides habituels cette compressibilité décroît de manière monotone avec la température tandis que dans l'eau elle passe par un minimum à 46 °C et augmente ensuite vers les basses températures jusque dans le domaine de surfusion (figure 7.9). Cela suppose qu'à l'échelle microscopique les fluctuations de densité augmentent d'amplitude lorsque la température décroît. Ce comportement accompagne l'augmentation de la concentration en molécules de classe 4, la structure locale autour d'une molécule de classe 4 étant plus dilatée (de plus faible densité) que le milieu environnant moyen. De sorte que l'accroissement du nombre de sites de faible densité augmente statistiquement les écarts par rapport à la densité moyenne, donc la compressibilité. Ce processus est en compétition avec la tendance « normale » sous-jacente qui est une réduction uniforme des écarts de structure locale selon la diminution progressive des fluctuations de position et d'orientation dues à l'énergie cinétique moléculaire. Le modèle de percolation prédit aussi que l'écart moyen $\delta\rho$ doit être plus élevé pour D_2O où p_H, la probabilité pour deux molécules voisines d'être liées par liaison hydrogène, est plus élevée que dans H_2O. Effectivement on observe que la compressibilité de D_2O est plus élevée et le minimum de la courbe est à plus haute température. De même les effets d'une augmentation de la pression ou de l'addition de solutés associés (formant des liaisons hydrogène avec l'eau) diminuent la probabilité de liaison p_H et se traduisent expérimentalement par une réduction du coefficient de compressibilité mesuré.

Des observations similaires peuvent être faites relativement à d'autres coefficients de réponse thermodynamique comme la chaleur spécifique à pression constante, C_p. La chaleur spécifique est le coefficient de proportionnalité entre une variation de température ΔT et la variation d'énergie $\Delta Q = T\Delta S$ qui la produit, il est défini par la relation :

$$C_p = \left(T\frac{\partial\bar{S}2}{\partial T}\right)_p$$

et on montre qu'en fonction des fluctuations d'entropie δS, on a la relation :

$$C_p = \frac{1}{k}(\delta S)^2, \quad \delta S = S - \bar{S}$$

où δS est l'écart par rapport à l'entropie moyenne du milieu et k la constante de Boltzmann. L'ordonnancement local autour des molécules de classe 4 correspond à une diminution d'entropie, donc à un écart par rapport à la valeur moyenne augmentant C_p. Là encore, les observations expérimentales sont en bon accord avec une interprétation microscopique selon la variation d'ordre local : les facteurs

disrupteurs de la structure locale (pression appliquée, addition de solutés associés) diminuent C_p.

Les considérations d'ordre local expliquent aussi avec succès des comportements expérimentaux plus complexes tels que celui du coefficient de dilatation thermique dont la valeur est proportionnelle aux fluctuations croisées d'entropie et de volume moléculaire. Ici, les deux effets en présence varient parfois en sens opposé pour les diverses modifications de température, pression ou composition déjà examinées et on vérifie bien que le bilan résultant est conforme aux prédictions des modifications de l'ordonnancement géométrique local.

7.6. FLUCTUATIONS DES LIAISONS, MOBILITÉ MOLÉCULAIRE DANS L'EAU LIQUIDE

Les anomalies de l'eau apparaissent aussi dans les coefficients de transport et les propriétés dynamiques. De ce point de vue encore ce sont surtout les liaisons hydrogène qui particularisent l'eau, de plusieurs manières par rapport aux liquides simples : par la cohésion fortement accrue à énergie cinétique égale, par leur caractère labile dû à une cinétique de rupture très rapide et par les conséquences dynamiques de la réticulation et de l'ordre géométrique local.

La *cohésion accrue* maintient l'eau liquide sous forme condensée jusqu'à une température plus élevée d'environ 100 °C que celle lui correspondant dans la série des liquides de molécules isoélectroniques H_2T_e, H_2S_e, H_2S, H_2O. Dans les liquides normaux l'énergie cinétique d'origine thermique s'exprime par des mouvements de rotation et de translation disrupteurs de la structure qui vont s'amplifiant jusqu'à la transition vers la phase gazeuse. Dans l'eau cette énergie est d'abord transférée aux liaisons hydrogène où elle induit une agitation longitudinale et transversale croissante des atomes d'hydrogène, à l'origine du mécanisme de rupture selon un processus activé obéissant à une loi d'Arrhénius. Pendant l'intervalle de temps où les liaisons environnant une molécule d'eau sont rompues, celle-ci retrouve une grande mobilité correspondant à sa petite taille et à sa faible inertie. De sorte que malgré une proportion variable (selon la température) de molécules immobilisées dans les agrégats locaux, il y a toujours à chaque instant une proportion de molécules libres en état de diffusion rotationnelle ou translationnelle rapide. Les coefficients de transport et les propriétés dynamiques dépendent ainsi doublement de la température : à travers l'énergie cinétique comme pour les liquides simples et à travers l'activation du mécanisme de rupture des liaisons hydrogène, commandant le bilan entre molécules libres ou liées.

Ainsi la viscosité augmente beaucoup plus vite vers les basses températures que ne le prévoit le seul ralentissement cinétique, sous l'effet du piégeage croissant des molécules d'eau dans les microagrégats du réseau connectif. De même le coefficient d'autodiffusion translationnelle diminue de plus en plus vite à l'approche et à la pénétration du domaine de surfusion, comme illustré sur la figure 7.16.

Par ailleurs les facteurs de désorganisation locale, tels que l'augmentation de la pression ou l'addition de solutés associés, réduisent les valeurs de ces deux coefficients, en accord avec les effets analogues observés pour les coefficients thermodynamiques.

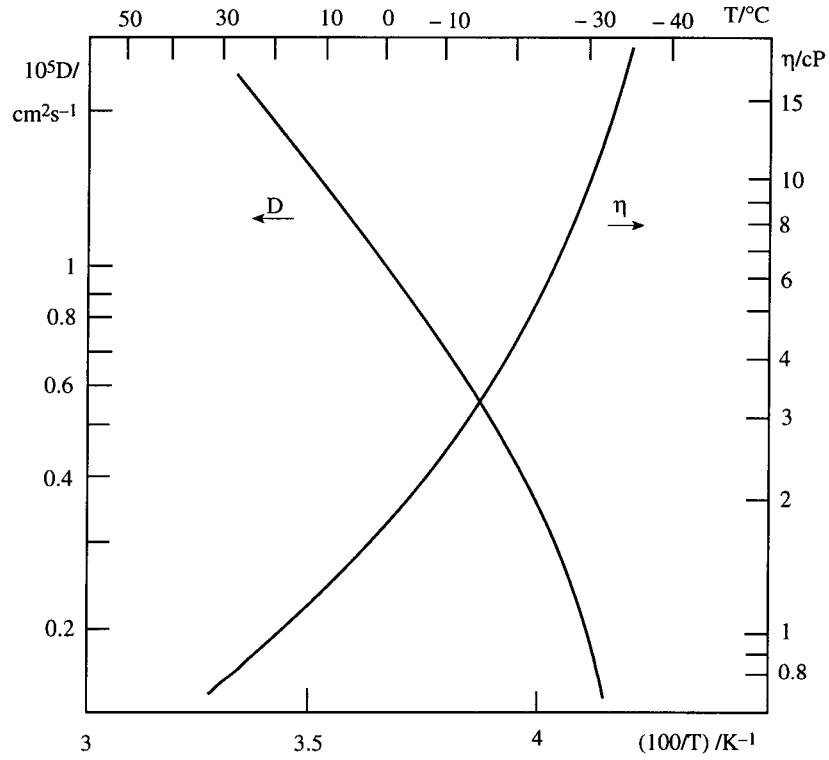


Figure 7.16 : Coefficient d'autodiffusion et viscosité de l'eau en fonction de la température. (D'après S.H. Chen et J. Teixeira, *Adv. Chem. Phys.*, 64 (1986), 1.)

Quantitativement, les prédictions du modèle de percolation peuvent être comparées aux valeurs expérimentales des temps caractéristiques de la dynamique et à leur évolution en fonction de la température et de la densité. On introduit une échelle de temps dans le réseau connectif des liaisons à partir de leur durée de vie moyenne τ_H. Ce temps marque l'achèvement d'une séquence de librations par la rupture d'une ou plusieurs liaisons hydrogène et, si le processus libère suffisamment la molécule, l'initiation d'un déplacement moléculaire. Il est donc intermédiaire entre le temps caractéristique des oscillations de libration et le temps caractéristique des déplacements moléculaires par diffusion rotationnelle ou translationnelle. En moyenne, il existe environ un ordre de grandeur entre les échelles de ces trois temps, mais ce rapport est très sensible à la température de l'eau et

varie en particulier suivant le degré de structuration locale du milieu. Les trois mécanismes en jeu sont interconnectés, se conditionnant l'un l'autre : la diffusion d'une molécule ne peut se faire qu'après rupture de liaisons avec ses proches voisines et cette rupture provient elle-même des oscillations de libration déplaçant transversalement les atomes d'hydrogène par rapport aux liaisons O-H–O. Les trois temps caractéristiques peuvent être déterminés expérimentalement.

Dans leur mouvement de libration, les moments dipolaires des molécules d'eau (environ 2.3 D dans le liquide) couplent avec le champ électrique du rayonnement électromagnétique dans l'infrarouge lointain, donnant naissance à une bande d'absorption large et très intense culminant à 625 cm^{-1}, représentée sur la figure 7.17.

Cette fréquence correspond à une période de libration de 5.10^{-14} s qui est le temps caractéristique le plus court de la dymanique. Cette absorption étant de nature résonante, elle varie assez peu avec la température.

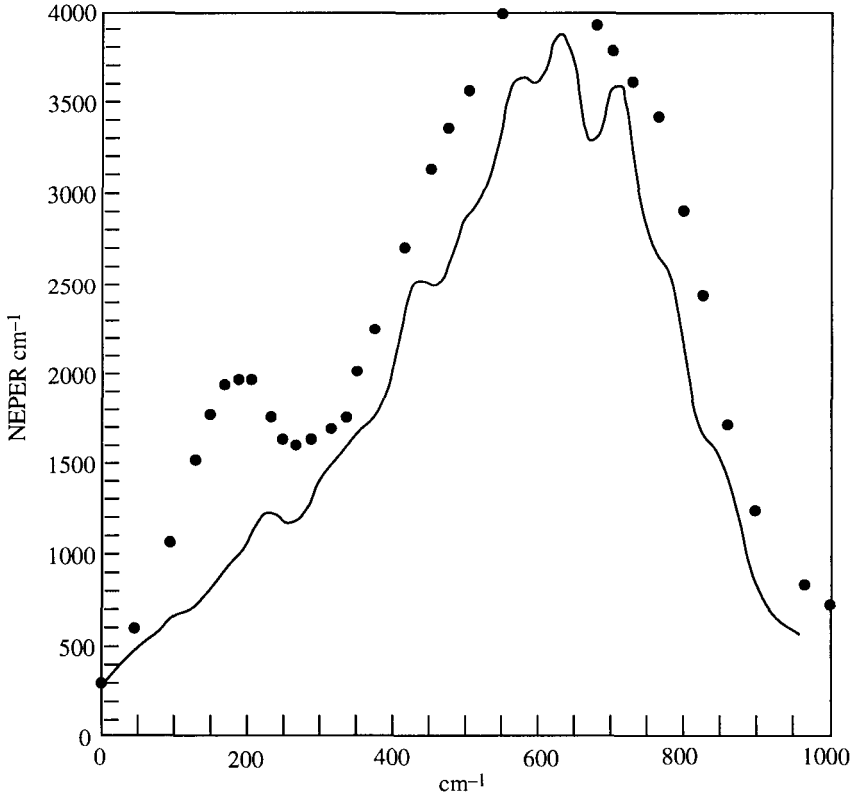


Figure 7.17 : Spectres d'absorption des librations de l'eau dans l'infrarouge lointain. Le spectre expérimental correspond aux cercles pleins tandis que le tracé continu est le résultat d'une modélisation par dynamique moléculaire numérique. Le pic expérimental vers 200 cm^{-1} est attribué aux mouvements d'élongation des liaisons O-H–O. (D'après B. Guillot, *J. Chem. Phys.*, 95 (1991), 1543.)

La *durée de vie* des liaisons hydrogène se mesure expérimentalement dans le spectre de diffusion inélastique de la lumière par diffusion Rayleigh dépolarisée. Aux longueurs d'onde du visible, le champ électromagnétique interagit avec la polarisabilité moléculaire, l'énergie des photons incidents couplant avec les variations de densité électronique et par conséquent avec toutes les fluctuations dans le milieu qui affectent cette densité. Dans l'eau le processus de formation et rupture des liaisons hydrogène entraîne ainsi des modifications de l'anisotropie de polarisabilité, modulées par la dynamique de ce processus. En particulier le changement de fréquence par rapport à la lumière incidente correspond à la fréquence de ce processus de formation et rupture et sa mesure permet donc de connaître la durée de vie moyenne des liaisons. En mesurant τ_H sur un intervalle de température entre - 20 °C et + 80 °C on obtient une variation suivant une loi d'Arrhénius (proportionnelle à $\exp(-E_H/kT)$) entre les valeurs $\tau_H = 1.2.10^{-12}$ s pour l'eau surfondue à - 20 °C et $\tau_H = 3.10^{-13}$ s pour l'eau à 80 °C, avec une énergie d'activation $E_H = 2.6$ kcal mol^{-1}. La figure 7.18 illustre cette variation.

Entre la rupture d'une liaison et le déplacement moléculaire correspondant à une réorientation par rotation d'un angle de l'ordre de π, ou bien à une translation d'environ un diamètre moléculaire, s'écoule un intervalle de temps qu'on peut appeler le temps de résidence. Par exemple si l'on observe les valeurs du *temps de réorientation* τ_{or} sur un intervalle de température entre - 20 °C et + 80 °C, extrait des mesures de relaxation diélectrique (par couplage entre la rotation des moments dipolaires et un champ électrique d'hyperfréquence), ces valeurs varient entre $\tau_{or} = 20.10^{-12}$ s à - 20 °C et $\tau_{or} = 15.10^{-13}$ s à + 80 °C. Sur un intervalle de température plus large les valeurs du rapport τ_{or}/τ_H décroissent vers les hautes températures depuis 18 à - 20 °C jusque vers une limite stable comprise entre 4 et 5 au-dessus de + 80 °C. Ce comportement, illustré sur la figure 7.19, met bien en évidence l'existence à basse température d'un mécanisme spécifique ralentissant les réorientations, s'ajoutant à l'effet thermique habituel caractérisé par une loi d'Arrhénius.

Dans le modèle de percolation où coexistent des molécules de classes 1, 2, 3, 4 en proportions différentes f_j, la mobilité moléculaire peut être définie quantitativement selon chaque classe j à l'aide d'une convention empirique très simplifiée, ajustée aux observations expérimentales. On définit à chaque instant une fraction F_i de molécules immobiles et une fraction complémentaire $F_m = 1\text{-}F_i$ de molécules mobiles. Le critère d'immobilité est le nombre de liaisons H intactes engagées par les molécules de la fraction F_i avec leurs proches voisines. On peut prendre comme critères :

$$F_i = f_2 + f_3 + f_4 \quad , \quad \text{ou} \quad F_i = f_3 + f_4 \quad , \quad \text{ou} \quad F_i = f_4$$

les deux derniers critères donnant de meilleurs résultats comparés à l'expérience. Dans cette perspective, la fraction F_i est nulle à haute température (au-dessus de environ 80 à 100 °C) et par contre elle s'accroît régulièrement si l'on abaisse la température. Lorsque toutes les molécules sont mobiles leur temps moyen de

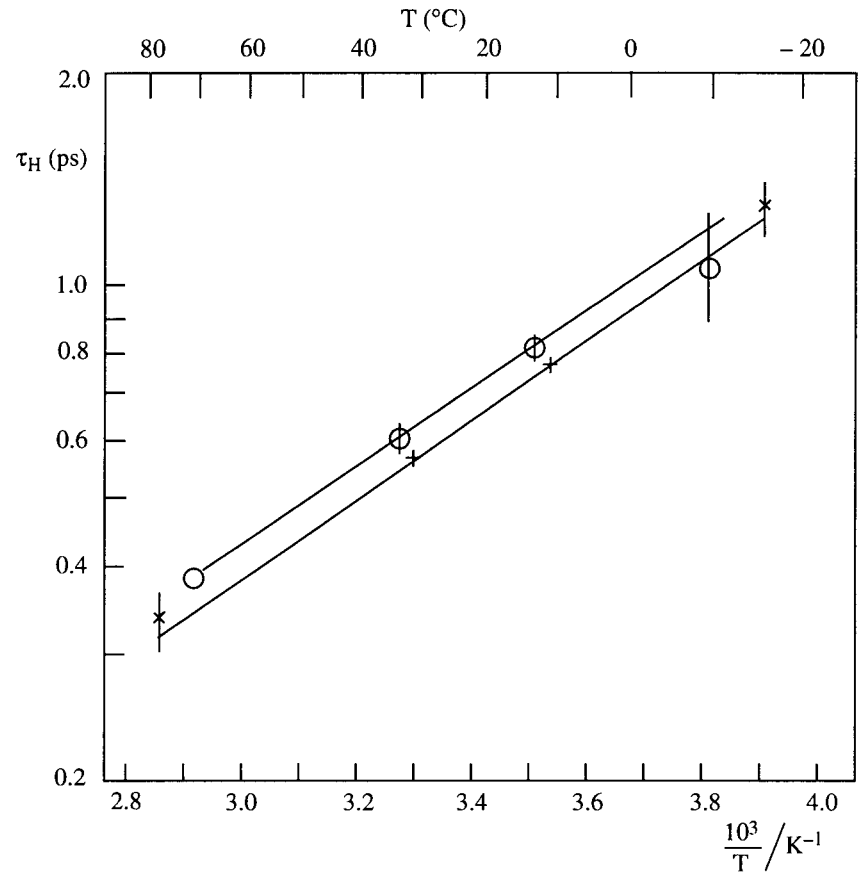


Figure 7.18 : Durée de τ_H de la liaison hydrogène en fonction de la température pour H_2O (x) et pour $D_2(O)$ (o). (D'après O. Conde et J. Teixeira, *Mol. Phys.*, 53 (1984), 951.)

réorientation dure quatre à cinq fois τ_H, ce qui peut être compris comme la durée totale d'une succession d'incréments angulaires ayant des amplitudes moyennes de 1/4 à 1/5 de la réorientation totale et des durées élémentaires τ_H. Par contre lorsqu'une molécule devient tantôt mobile et tantôt immobile, les séquences diffusives de durée τ_H alternent avec des périodes de blocage en proportion variable selon F_i. C'est la proportion respective des séquences de diffusion et de blocage qui varie avec la température, accroissant le rapport τ_{or}/τ_H à basse température.

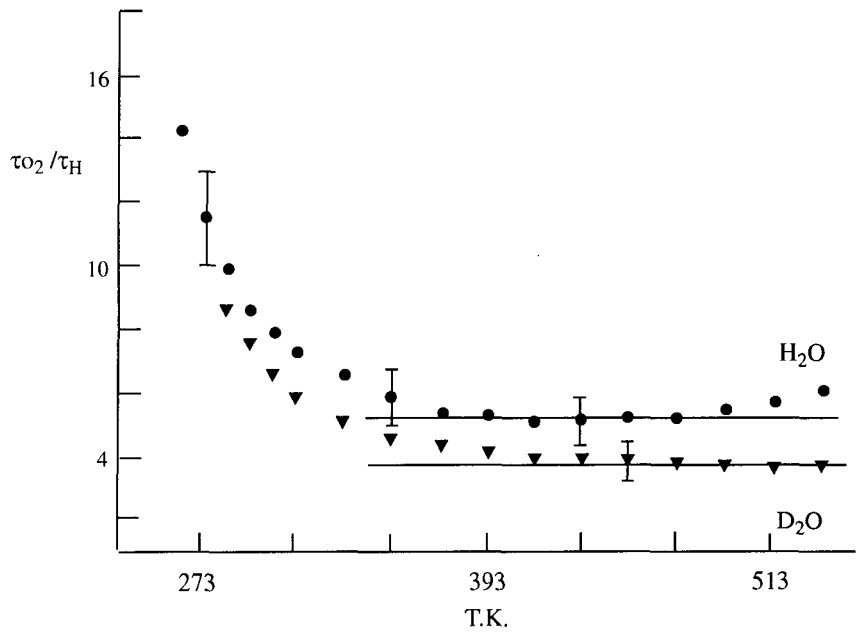


Figure 7.19 : Rapport τ_o/τ_H entre les temps de réorientation et les durées de vie des liaisons H en fonction de la température pour H_2O et D_2O. (D'après O.A. Nabokov et Y.A. Lubimov, *Mol. Phys.*, 65 (1988), 1473.)

7.7. VÉRIFICATIONS ET IMPLICATIONS DU MODÈLE DE GEL

Comme on peut l'imaginer, il est très difficile de mesurer la connectivité locale dans l'eau réelle au niveau des proches voisines entourant une molécule centrale et de vérifier ainsi l'existence physique de petits agrégats localement ordonnés baignant dans un gel. Cependant il est important d'observer des manifestations directes des corrélations entre molécules voisines et c'est une telle observation que permettent actuellement les mesures par *diffusion Raman* de l'absorption de résonance entre liaisons O-H voisines. Comparée à la diffusion inélastique de la lumière qui produit un élargissement de la raie Rayleigh centré sur la fréquence ν_o de la lumière incidente, la diffusion Raman correspond à une absorption d'énergie par des vibrations intramoléculaires de fréquences ν bien définies, les fréquences Raman prenant des valeurs discrètes $\nu_R = \nu_o \pm \nu$.

Les spectres de diffusion Raman dans l'eau liquide font apparaître une bande d'absorption d'intensité croissante lorsque la température est abaissée, de même nature que l'absorption collective dans la glace I, due au couplage et à la mise en phase des oscillateurs intermoléculaires constitués par les liaisons O-H–O.

L'intensité de la résonance ainsi produite est très sensible au nombre d'oscillateurs couplés, donc à l'ordonnancement local qui reflète l'abondance et le regroupement des molécules de classe 4. Les expériences de spectroscopie Raman permettent ainsi de suivre le renforcement de l'effet de résonance en fonction de l'abaissement de la température jusque dans le domaine de surfusion où le caractère collectif s'affirme de plus en plus, se rapprochant du spectre observé pour la glace I. Par contre à haute température, au-dessus de 80 à 100 °C, le couplage disparaît et le spectre Raman correspond à des oscillateurs complètement indépendants. La figure 7.20 illustre l'accroissement d'intensité et le glissement de fréquence de la bande d'absorption collective en fonction de la température.

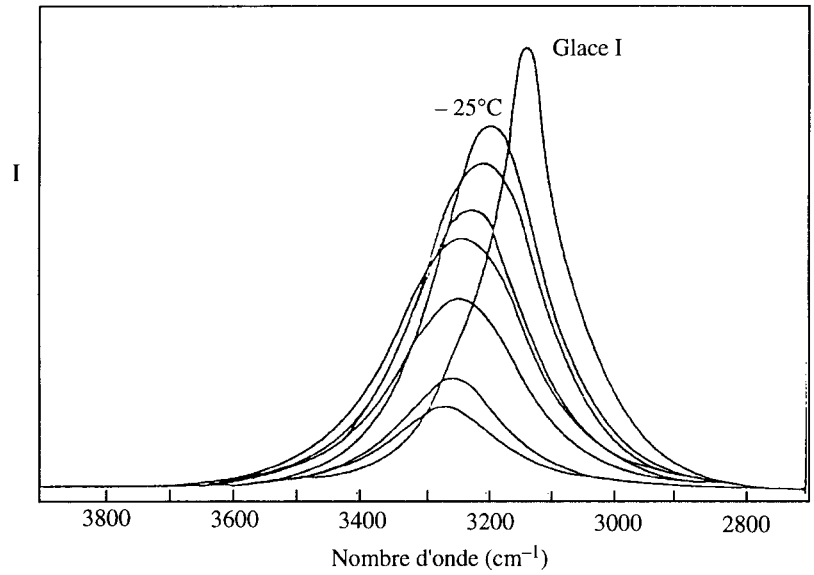


Figure 7.20 : Absorption Raman due au couplage entre liaisons voisines en fonction de la température. (D'après J.L. Green, A.R. Lacey et M.G. Sceats, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986), 3958.)

Ces résultats confirment la validité de l'approche adoptée dans le modèle de gel, dont l'originalité est de centrer la spécificité de l'eau liquide sur les connexions établies entre les liaisons. L'évolution vers ce nouveau concept a procédé par dialogue entre l'expérience et la modélisation, progressant par étapes successives. L'existence des liaisons H et leur directivité ont été d'abord mesurées et ont conduit à partir de 1971 à des modélisations par simulation numérique avec des potentiels hautement directifs, tels que le ST2 encore très utilisé. Le succès de ce potentiel a conduit à expérimenter de plus en plus profond dans la zone de surfu-

sion en se rapprochant de la température limite présumée de - 46 °C, permettant ainsi l'observation expérimentale des anomalies et la mesure de leur divergence à basse température. En retour, la modélisation s'est alors portée plus en détail sur la zone de surfusion, donnant naissance dès 1979 à une interprétation par un processus de percolation. Ce modèle mettant l'accent sur le nombre n_H de liaisons hydrogène par molécule a suscité une nouvelle expérimentation en 1986, portant spécifiquement sur l'abondance en molécules de classe 4 et les effets collectifs produits par leur réticulation (les expériences de diffusion Raman mentionnées ci-dessus). Actuellement, les résultats expérimentaux ayant démontré la réalité du couplage entre liaisons voisines, on progresse à nouveau en se centrant sur l'implication essentielle du modèle de gel, l'interconnexion des liaisons. Le fait réellement important n'est pas tant que certaines molécules partagent quatre liaisons avec leurs voisines, mais que ces molécules de classe 4 se connectent entre elles, car c'est en proportion de ce regroupement que les propriétés exceptionnelles de l'eau se manifestent. C'est une conséquence assez subtile du processus de percolation, qui entraîne qu'à toute augmentation de la concentration en *sites* de coordination 4 correspond une augmentation bien plus importante du nombre de *connections* entre sites de classe 4. Il s'agit d'un effet cumulatif de probabilités, de nature purement statistique, créant des corrélations intermoléculaires comme s'il existait des énergies d'interactions non additives et coopératives, alors qu'aucun terme de cette nature n'existe en fait dans le potentiel du modèle, strictement additif de paires. De ce point de vue la connectivité dans l'eau conduit à une nouvelle manière de comprendre le milieu et ses propriétés collectives, comme une assemblée de *liaisons* ayant leur dynamique propre, complémentaire de l'image plus habituelle d'une assemblée de molécules (et leur dynamique).

On peut approfondir encore davantage cette implication en choisissant comme critères l'existence et la durée de vie des liaisons H et en fondant le modèle sur l'état de liaison ou de rupture de liaison entre les molécules d'eau au cours du temps. Dans cette nouvelle approche, on adopte comme définition de l'état lié hydrogène non plus une valeur du potentiel d'interaction V_H , mais une durée de vie de liaison. On peut considérer que deux molécules sont liées si elles demeurent assez rapprochées pendant une durée supérieure à 4.10^{-13} s. Ce critère est obtenu en analysant les positions mutuelles et la durée des liaisons à partir d'une eau modélisée par ST2 où l'on fixe l'éloignement maximum r_{ij} entre deux atomes d'oxygène à 3.5 Å (une limite de longueur de liaison très lâche puisque la distance moyenne entre les oxygènes des molécules de classe 4 est de 2.87 Å). En remplaçant ainsi les critères stricts de proximité ou d'intensité d'interaction par un critère assez permissif de durée d'interaction, on adapte mieux le modèle à la réalité des fluctuations rapides géométriques et énergétiques dues aux oscillations de libration : lorsque ces oscillations sont toutes comptées comme des ruptures de liaison (le cas des critères trop stricts), on obtient une durée de vie trop courte, les ruptures réelles ne se produisant qu'après une succession de plusieurs oscillations.

On effectue ainsi un changement qualitatif dans le modèle en le centrant sur la durée et sur la dynamique des liaisons plutôt que sur la structure moléculaire du fluide. Il en résulte une analyse complémentaire des propriétés du milieu qui se prête particulièrement bien à l'étude des propriétés dynamiques du système en fonction de la température, dans le liquide normal et dans le liquide en surfusion. On accède ainsi à la distribution $P(\tau)$ des durées de vie de liaisons, l'évolution de leur valeur moyenne $< \tau >$ en fonction de la température et l'évolution du temps τ_{gel} représentant la durée de vie du gel entier.

On peut voir sur la figure 7.21 la distribution $P(\tau)$ obtenue par un histogramme du nombre de liaisons ayant une durée de vie τ_H en fonction des valeurs de τ_H sur un intervalle couvrant deux décades entre 10^{-13} et 10^{-11} s. Le diagramme en double échelle logarithmique montre la décroissance de $P(\tau)$ pour cinq températures différentes, décalées d'une décade chacune en ordonnées pour plus de clarté : de haut en bas T = 235 K, 247 K, 273 K, 299 K et 350 K. La décroissance vérifie une loi de puissance sur une échelle de temps très étendue, d'autant plus étendue que la température est basse, suivie d'une chute plus rapide du nombre de liaisons vers les durées de vie les plus longues.

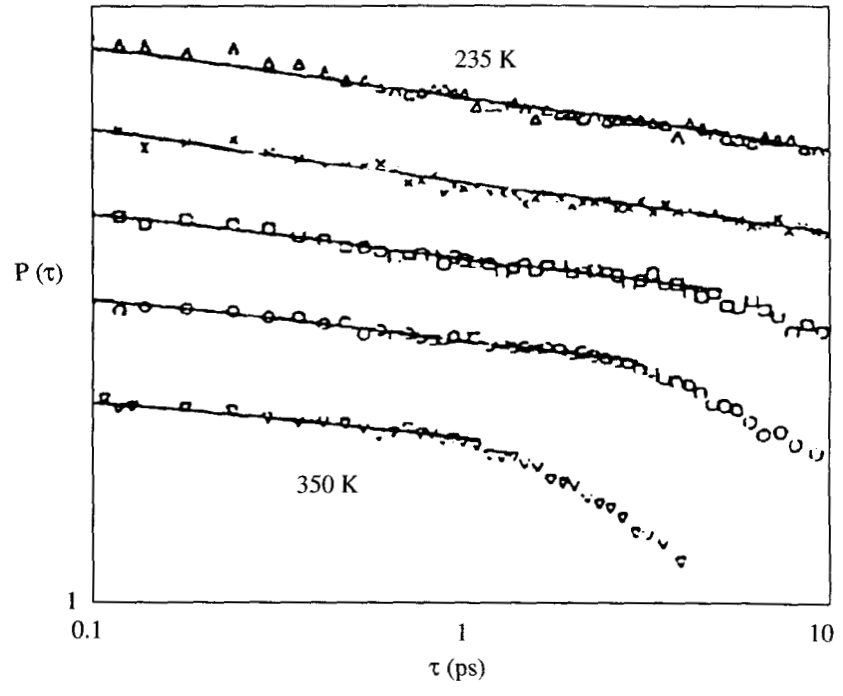


Figure 7.21 : Distribution des durées de vie de liaison P(τ) en fonction de τ_H pour cinq températures. (D'après F. Sciortino et coll., *Phys. Rev. Letters*, 64 (1990), 1686.)

La durée de vie moyenne des liaisons et la durée de vie du réseau connectif ont des évolutions comparables en fonction de la température, croissant rapidement dans le domaine de surfusion. La durée de vie du réseau peut se calculer en observant les configurations successives d'une modélisation en fonction du temps. Comme le nombre moyen de liaisons par molécule d'eau, n_H, est toujours largement supérieur au seuil de percolation, à chaque instant il existe toujours un réseau connectant entre elles la presque totalité des molécules du milieu. Ce réseau se restructure continuellement et on peut en étudier la dynamique en partant d'une configuration initiale et en suivant la disparition progressive des liaisons initales au fur et à mesure que le réseau évolue. On observe la modification de leur disposition en fonction du temps (sans considérer les liaisons nouvellement formées), jusqu'à rupture du chemin connectif parcourant le système entier au bout du temps τ_{gel}, que l'on définit ainsi comme la durée de vie du réseau connectif. La figure 7.22 illustre la divergence de $< \tau >$ et τ_{gel} à basse température, donnant une bonne interprétation physique des anomalies mesurées pour les coefficients de transport et les temps caractéristiques de la dynamique dans le domaine de surfusion.

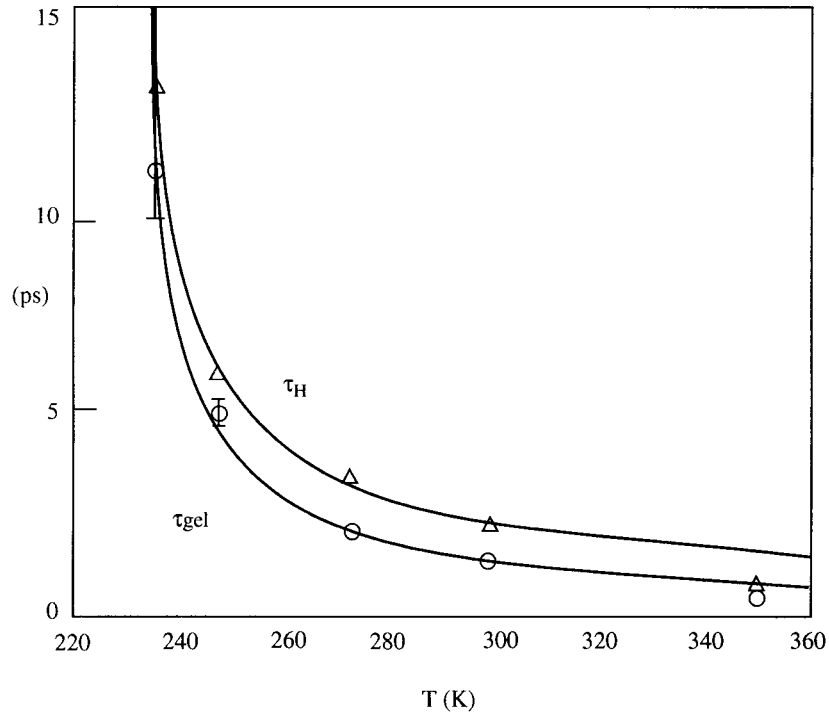


Figure 7.22 : Durée de vie du réseau connectif, τ_{gel}, comparée à celle des liaisons H, τ_H. (D'après F. Sciortino et coll., *Phys. Rev. Letters,* 64 (1990), 1686.)

Finalement, le succès des calculs de dynamique moléculaire et celui du modèle de percolation sont peu sensibles aux détails des potentiels utilisés, pourvu que ceux-ci reproduisent correctement la structure et la dynamique de l'association par liaisons H qui est la caractéristique essentielle de l'eau liquide.

En revanche tout facteur externe ou interne modifiant la connectivité intermoléculaire change aussi la structure et la dynamique, donc les propriétés de l'eau. C'est le cas par exemple pour le confinement de l'eau ou pour la mise en solution dans l'eau de molécules ou de colloïdes modifiant localement le réseau connectif.

7.8. HYDRATATION

Sous ses formes naturelles les plus répandues, l'eau contient une grande variété de corps dissous : ions, molécules organiques, biomolécules, particules colloïdales. Ainsi les biofluides humains sont composés pour 90 à 99.5 % d'eau et pour le reste de corps dissous, dont la composition est illustrée sur les diagrammes de la figure 7.23 et les tableaux 7.4. Dans l'organisme humain la proportion d'eau représente plus des 2/3 du poids total, soit entre 65 et 70 %, répartis pour 45 à 56 % en eau intracellulaire, 15 % en eau interstitielle ou extracellulaire et 5 % en eau du plasma sanguin. Pour d'autres organismes vivants la teneur en eau peut s'élever jusqu'à 99.4 %, comme c'est le cas pour certains invertébrés marins.

Malgré le caractère omniprésent de l'eau dans les structures organiques cellulaires, multicellulaires et subcellulaires, son rôle au niveau moléculaire dans les processus vitaux est encore pratiquement inconnu. La raison même des différences importantes de composition entre les fluides intracellulaires et extracellulaires des organismes animaux, inversant les teneurs en ions sodium et potassium, n'est pas bien comprise.

Les composés dissous étant sous forme hydratée, l'étude des interactions entre l'eau et les molécules de soluté d'une part, et celle des interactions entre les différentes molécules de soluté d'autre part, apportent un début de compréhension à certains mécanismes biologiques essentiels tels que le repliement fonctionnel des protéines, leur reconnaissance et leur association dans les processus de fixation du type ligand-récepteur, enzyme-substrat ou antigène-anticorps. La phénoménologie de ces interactions spécifiques fait appel à plusieurs interactions élémentaires entrant en jeu dans l'hydratation, distinctes selon la nature ionique, polaire ou non polaire des molécules et des groupes moléculaires en contact avec l'eau. Les interactions eau-soluté se distinguent elles-mêmes des interactions soluté-soluté par la nature des forces impliquées. Les premières font intervenir les différentes forces bien identifiées recensées dans le premier chapitre : coulombiennes, dipolaires, de dispersion, de transfert de charge, ou plus complexe comme la liaison hydrogène. Les secondes sont transmises à travers le milieu par les couches d'hydratation mêmes et peuvent émaner de surfaces hydratées étendues, telles que celles formées sur les biomolécules ou les particules colloïdales. Ces interactions peuvent

être soit attractives soit répulsives et dominer sur celles du premier type à la fois par leur intensité et par leur portée.

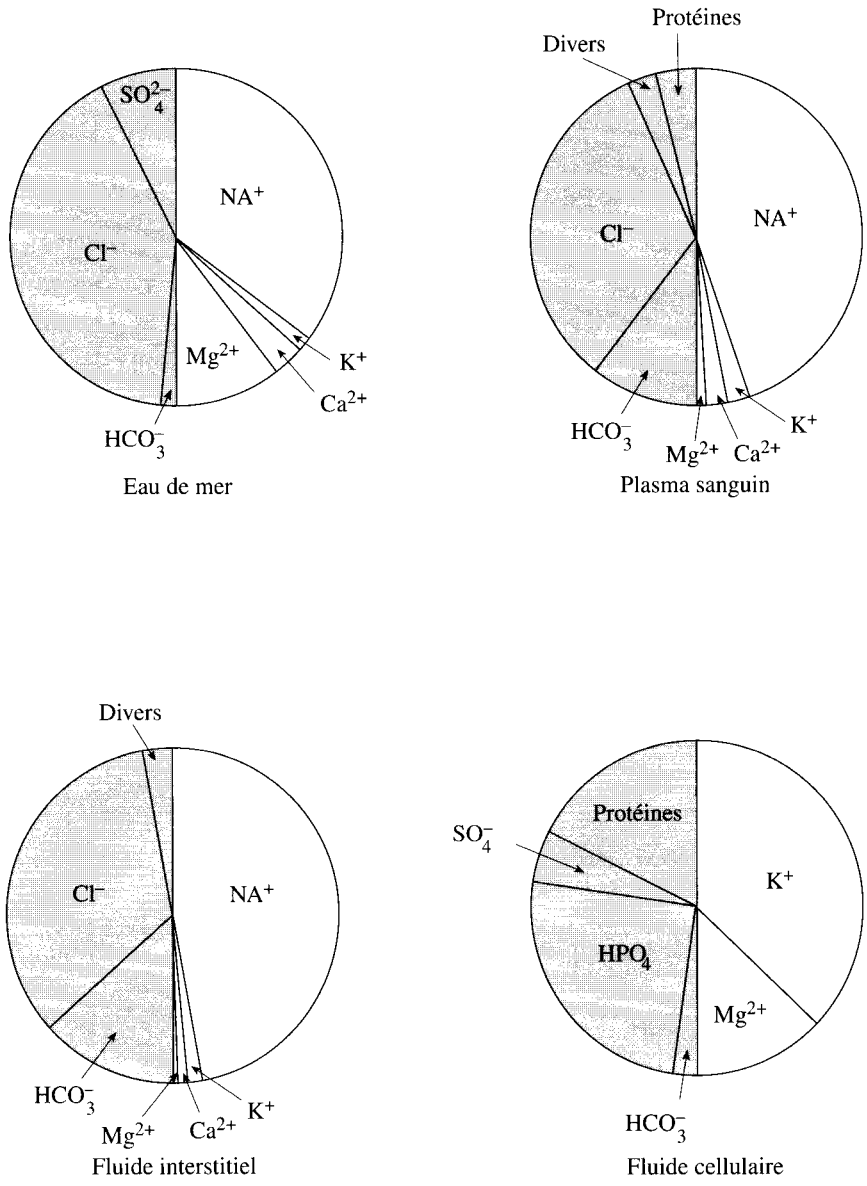


Figure 7.23 : Composition comparée des biofluides humains et de l'eau de mer.

Tableau 7.4 (a) : Teneur en ions des biofluides humains. (D'après D.A.T. Dick, dans *Water and Aqueous Solutions*, R.A. Horne Ed.)

Biofluides extracellulaires (mM/litre H_2O)						
	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	HCO_3^-
Plasma sanguin	149	5.1	2.7	2.0	110	27
Fluide tissulaire	141	4.4	2.0	1.0	126	28
Lymphe	145	3.5	2.3		103	
Fluide cérébrospinal	147	2.9	1.1	1.1	113	23
Salive	10	21	1.5	0.3	16	6.4
Fluide gastrique	60	10	1.8		78-159	0-21
Sécrétion pancréatique	141	4.6	1.4	0.2	77	70
Bile (Foie)	148	7.3	1.7	0.8	93	40
Bile (Vésicule)			3.0		23	10
Sueur	33	4.5	13	0.2	33	
Lait	7.4	13	8.5	0.2	10	
Urine	260	39	3.8	4.2	169	
Biofluides intracellulaires (mM/litre H_2O)						
	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	HCO_3^-
Muscles	16	152	1.9	16	5	1.2
Erythocyte	12-20	150	0.7	2.8	73.5	27
Leucocyte	68	105				
Foie	2.8	161	0.8	16		
Cerveau	67	170			34	

Tableau 7.4 (b) : Teneur en ions des biofluides animaux. (D'après D.A.T. Dick, dans *Water and Aqueous Solutions*, R.A. Horne Ed.)

	Sodium	Potassium	Calcium	Magnésium	Chlore
Mammifères					
Bétail	145	5.9	2.5	0.8	
Chat	157	5.2		1.1	112
Dauphin	153	4.3	2.3	1.1	110
Cheval	154	5.7	3.1	0.9	108
Phoque	142	4.5			
Mouton	156	5.4	2.9	0.9	116

Oiseaux et insectes					
Poulet	154	5.6	5.0	1.2	117
Cafard	161	7.9	4.0	5.6	144
Papillon	14	46	24	81	
Animaux marins					
Anguille	212	2.0	3.9	2.4	188
Maquereau	188	9.8			167
Truite	149	5.1			141
Raie	254	8	6	2.5	255
Crabe	468	12.1	17.5	23.6	524
Homard	472	10	15.6	6.8	470
Ecrevisse	146	3.9	8.1	4.3	139
Etoile de mer	444	9.6	9.9	50	522
Eau de mer	470	10.0	10	54	548

Par ailleurs, les couches d'eau organisée à proximité des surfaces des corps dissous possèdent des caractéristiques physiques distinctes de celles de l'eau en masse, c'est pourquoi on désigne souvent l'eau superficielle ou interstitielle par le terme « eau vicinale ». Les effets locaux déterminent les structures de solvatation particulières à l'eau : les deux sortes d'hydratation ionique dépendant de la charge ionique positive ou négative et l'hydratation hydrophobe. Les effets supramoléculaires sont beaucoup plus complexes et interdépendants. Ils comprennent les inter actions de Lifschitz-van der Waals à longue portée, les interactions hydrophobes et les forces d'hydratation.

7.8.1. Hydratation ionique

La solvatation ionique a été décrite dans la section 3.3 en illustration du rôle des forces coulombiennes en milieu fluide. Dans le cas de l'eau, on a vu que les molécules s'orientaient à proximité des ions de façon à former le plus souvent une structure de coordination 6, où soit les atomes H, soit les atomes O, pointent vers les anions ou vers les cations, respectivement (figure 3.15). Les géométries précises de ces structures peuvent être déduites des mesures par diffraction des rayons X et des neutrons et leur durée de vie peut être mesurée par RMN. Ces structures d'hydratation ioniques sont les mieux connues, car leur relative stabilité permet leur étude expérimentale. De ce fait on peut aussi vérifier la validité des modèles construits par simulation numérique sur ordinateur et ceux-ci apportent alors une quantité d'informations nouvelles au niveau moléculaire. Ces informations provenant des modélisations d'ions hydratés sont résumées dans cette

section, en complément des observations expérimentales décrites au chapitre 3. Après un rappel des potentiels utilisés, on présente quelques résultats significatifs pour la structure (nombres de coordination) puis pour la dynamique (autodiffusions, librations).

Modélisation

La modélisation d'une solution d'électrolyte contenant un seul sel dissout fait intervenir six termes d'interaction différents : cation-cation, anion-anion, anion-cation, eau-cation, eau-anion et eau-eau. On peut construire un potentiel additif de paires en généralisant une expression telle que le potentiel ST2, à partir d'interactions du type Lennard-Jones 6-12 et d'interactions coulombiennes entre charges partielles et charges ioniques. Le terme général de Lennard-Jones s'écrit :

$$V_{ij}^{LJ}(r) = 4\varepsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^{6}]$$

où les indices i et j correspondent soit aux ions, soit aux molécules d'eau. Le terme coulombien entre charges partielles de l'eau (suivant le schéma de la figure 6.15) est :

$$V_{\alpha,\beta}^{C}(r,d) = S(r_{oo})\frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{\alpha,\beta=1}^{4}(-1)^{\alpha+\beta}/d_{ab}$$

Les termes coulombiens d'interaction entre les ions de charge et charges partielles q de l'eau sont de la forme :

$$V_{+,-,\alpha,\beta}^{C}(d) = \sum_{a=1}^{4}(-1)^{\alpha}\frac{q\cdot e/d_{+\alpha}}{A\pi\varepsilon_0 d_{7a}}$$

Finalement les termes coulombiens entre ions sont de la forme :

$$V_{+,-}^{C}(r) = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

Tous ces termes sont additifs de paires. Les distances r sont celles entre les centres des sphères de Lennard-Jones de l'eau et ceux des ions et les distances d sont celles entre les charges partielles q du modèle tétraédrique de H_2O.

Ce potentiel ST2 modifié, ainsi que les adaptations analogues pour d'autres potentiels de H_2O (MCY, SPC, TIPS), sont utilisés dans les simulations des solutions d'ions monovalents ou bivalents, soit par Monte Carlo, soit par dynamique moléculaire. Parmi les résultats les plus intéressants concernant les structures d'hydratation ioniques, les modèles fournissent les dix fonctions $g(r)$ correspondant aux distances entre atomes O, H, M, X pour un sel MX. Les distances r_{MO}, r_{MH}, r_{XO} r_{XH} permettent de définir la structure des deux premières couches

d'hydratation et de les comparer aux déterminations expérimentales quand elles existent. Le tableau 7.5 donne un exemple des paramètres utilisés et des résultats obtenus pour des simulations d'halogénures alcalins en solution diluée dans l'eau (2.2 molaire) avec un potentiel du type ST2.

Tableau 7.5 : Paramètres et résultats de simulation. (D'après K. Heinzinger, dans *Computer Modelling of Fluids, Polymers and Solids,* C.R.A. Catlow, S.C. Parker et M.P. Allen Ed.)

Ion	Rayon (Å)	σ_{II}	ε_{II}	σ_{IE}	ε_{IE}	r_{IO}	r_{IH}	n
Li^+	0.60	2.37	0.15	2.77	0.22	2.13	2.68	6.1
Na^+	0.95	2.73	0.36	2.92	0.33	2.36	2.90	6.5
K^+	1.33	3.36	1.12	3.25	0.57	2.80	3.52	7.8
Cs^+	1.69	3.92	2.13	3.61	0.66	3.22	3.72	7.9
F^-	1.36	4.00	0.05	3.53	0.12	2.66	1.65	6.8
Cl^-	1.81	4.86	0.17	4.02	0.18	3.22	2.24	8.2
I^-	2.10	5.40	0.41	4.41	0.23	3.68	3.40	8.7

Les molécules d'eau contenues dans la première couche d'hydratation sont définies par les distances r_{IO} et r_{IH} de leurs atomes O et H aux centres I des ions hydratés. Ces valeurs correspondent aux positions des premiers pics des fonctions g_{IO} et g_{IH}, telles que représentées par exemple sur les figures 3.11 et 3.12 (dans ce cas précis il s'agissait de NaCl et la simulation était faite avec un potentiel MCY).

Nombres de coordination

Le nombre de coordination est obtenu par la relation :

$$n(r) = 4\pi\rho_0 \int_0^r g(r')\, r'^2\, dr'$$

en étendant l'intégration jusqu'au premier ou au second minimum de la fonction $g_{IO}(r)$, selon que l'on calcule le nombre de coordination pour la première couche seule ou pour les deux premières couches. La coordination 6 est nettement marquée pour les ions Li^+ et Na^+ dont la structure se révèle strictement octaédrique. Pour les cations plus volumineux il se produit un début de chevauchement dans la première couche par les molécules de la deuxième, rendant plus floue la structure octaédrique et peuplant davantage la première couche, jusqu'à deux à trois molécules excédentaires en moyenne. De même pour les anions, dont la taille est supérieure à celle des cations et qui lient moins fortement les molécules d'eau, la première couche comprend de sept à neuf molécules environ et sa structure géométrique est mal définie. Les mêmes tendances se retrouvent avec des modélisa-

tions d'ions bivalents, tels que les alcalino-terreux : les ions Be^{++} et Mg^{++} ont des structures parfaitement octaédriques, puis le nombre de coordination augmente jusqu'à 9.2 pour Ca^{++} et 9.8 pour Sr^{++} qui sont plus volumineux et ont des structures plus floues.

Le nombre de molécules dans la deuxième couche d'hydratation est très généralement trouvé égal à 12.

La figure 7.24 représente l'évolution du nombre de coordination en fonction de la distance ion-eau représentée par la position r_{IO} du premier pic de la fonction $g_{IO}(r)$.

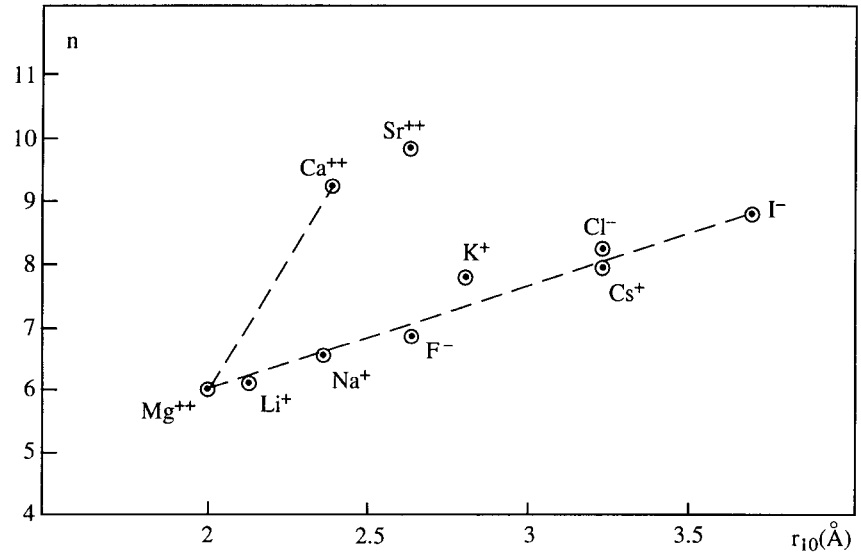


Figure 7.24 : Nombre de coordination en fonction de la distance ion-eau r_{IO}. (D'après K. Heinzinger, dans *Computer Modelling of Fluids, Polymers and Solids,* C.R.A. Catlow, S.C. Parker et M.P. Allen Ed.)

En règle générale on observe un assez bon accord entre les résultats des simulations par les deux méthodes, dynamique moléculaire ou Monte Carlo, avec des légères variations pour les valeurs des nombres de coordination selon les potentiels utilisés pour l'eau. L'un des rares résultats dépendant plus critiquement du potentiel est l'orientation des molécules d'eau dans la première couche d'hydratation des cations, le potentiel ST2 ayant une tendance à exagérer la directionnalité des liaisons, en particulier celles impliquant la paire libre de l'oxygène, à cause de l'artifice produit en fixant deux charges partielles négatives en position tétraédrique.

Une autre limitation des potentiels de l'eau apparaît lorsque la concentration en électrolytes est augmentée. Les ions des deux charges opposées ont alors tendance à se rapprocher au point de mettre en commun une partie des molécules d'eau de leurs couches d'hydratation. La distance entre ions déterminée par les pics des fonctions $g_{MX}(r)$ diminue alors sensiblement et les nombres d'hydratation moyens des deux sortes d'ions diminuent également. Eventuellement l'association de deux ions de charges opposées peut conduire à la formation de complexes stables. Un type de potentiel convenant mieux à cette situation est le potentiel de Born-Mayer-Higgins, déjà évoqué au chapitre 6 (expression (6.18)).

Expérimentalement, les mesures par diffraction des neutrons confirment les mêmes résultats : la stabilité des structures et des nombres de coordination dans les solutions diluées, indépendamment de la nature des contre-ions environnants, puis le recouvrement des couches et la diminution des nombres de coordination lorsque la concentration en électrolyte devient importante. Le tableau 7.6 illustre ce comportement dans le cas de l'anion Cl^- pour une concentration variable du cation Zn^{++}.

Tableau 7.6 : Distances et nombre de coordination en fonction de la molalité de $ZnCl_2$ dissout dans D_2O. (D'après K. Heinzinger, dans *Computer Modelling of Fluids, Polymers and Solids,* C.R.A. Catlow, S.C. Parker et M.P. Allen Ed.)

Molalité $ZnCl_2/D_2O$	$Cl^- - D_1$ (Å)	$Cl^- - D_2$ (Å)	n
0.245	2.25	3.5	5.6
0.475	2.25	3.4	5.1
1.00	2.27	3.5	4.5
1.95	2.27	3.6	4.5
4.00	2.27	3.65	4.1

L'accord entre les simulations et les mesures de diffraction de rayons X et de neutrons est aussi bon que possible, compte tenu de la difficulté d'extraire les dix fonctions expérimentales $g_{ij}(r)$ à partir de la fonction totale, la seule fournie directement par les mesures. Actuellement les différences sont contenues dans une marge de $\pm$ 0.1 Å.

Autodiffusion

Ni les sphères d'hydratation, constituées le plus souvent par l'ion central et une seule couche d'hydratation, ni les molécules d'eau de cette couche ne restent immobiles : les ions des solutions d'électrolytes y diffusent et les molécules d'eau fixées à leur surface interchangent plus ou moins fréquemment leurs positions avec celles des molécules d'eau libre du milieu. L'avantage des modélisations est

de fournir la dynamique détaillée de chacune des espèces présentes dans le milieu : ions, eau liée et eau libre. La figure 7.25 montre ainsi les différentes décroissances dans le temps des fonctions d'autocorrélation de la vitesse de diffusion, $C_V(t) = < \vartheta(0).\vartheta(t) >$, pour les ions et l'eau d'une solution d'iodure de lithium. On remarque la lente décroissance de la vitesse de I^- correspondant à un mouvement de translation amorti et par contre le mouvement oscillatoire rapide des petits ions Li^+ dans la cage formée par les six molécules d'eau de sa première couche d'hydratation, accompagnant la diffusion globale de l'ion hydraté. La décorrélation de la vitesse d'autodiffusion des molécules d'eau est intermédiaire entre celles des deux ions.

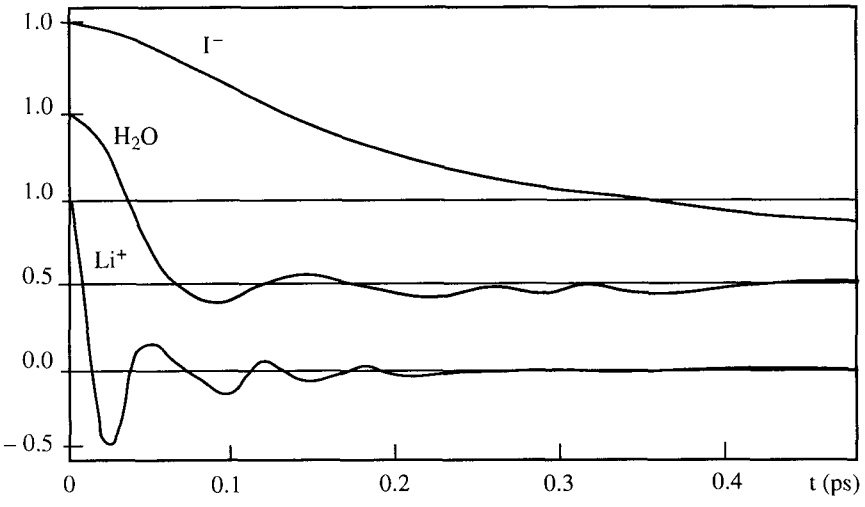


Figure 7.25 : Décorrélation temporelle Cv(t) des vitesses d'autodiffusion des ions et des molécules d'eau dans une solution d'iodure de lithium. (D'après K. Heinzinger, dans *Computer Modelling of Fluids, Polymers and Solids,* C.R.A. Catlow, S.C. Parker et M.P. Allen Ed.)

On peut aussi tracer et comparer entre elles des fonctions de corrélations analogues pour les trois catégories de molécules d'eau présentes dans la solution : l'eau liée à I^-, celle liée à Li^+ et celle non liée aux ions. La diffusion de chaque espèce peut être caractérisée par la valeur du coefficient d'autodiffusion D, défini par :

$$D = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{3} \int_0^t \langle \vartheta(0) \cdot \vartheta(t') \rangle dt'$$

Les valeurs de D ainsi obtenues sont assez proches pour les molécules d'eau non-liées, $D = 2.85.10^{-5}$ cm^2/s, et pour celles liées à I^-, $D = 2.67.10^{-5}$ cm^2/s, tandis qu'elles sont notablement plus faibles pour l'eau liée à Li^+, $D = 1.33.10^{-5}$ cm^2/s, les molécules de cette couche d'hydratation diffusant beaucoup plus rarement hors de leur couche. Actuellement les estimations de D extraites des modélisations sont limitées, comme tous les processus dynamiques, par la durée de calcul acceptable compte tenu de la puissance des ordinateurs. Cette limitation est couramment de l'ordre d'une dizaine de nanosecondes (selon le pas de calcul) et restreint ainsi les systèmes modélisables aux ions dont le temps de résidence est $\leq 10^{-8}$ s. On peut vérifier sur le tableau 3.8 que beaucoup de solutions ioniques satisfont ce critère.

La comparaison entre les valeurs de D pour l'eau libre (non liée) des solutions ioniques et pour l'eau pure apporte une information importante : les molécules d'eau des solutions ioniques diffusent toujours plus lentement que celles de l'eau pure, sous l'effet du *renforcement de la connectivité* dans tout le milieu ionique, même en solution diluée. Cette connectivité accrue peut jouer un rôle fonctionnel important dans les biofluides, dont la teneur en ions est représentée dans les tableaux 7.4. Expérimentalement, les mesures de diffusion Raman vont dans le même sens, révélant une intensification du réseau de liaisons hydrogène et même, aux concentrations élevées, l'apparition d'un couplage dynamique entre les liaisons hydrogène, les déplacements des atomes O et H de molécules voisines se mettant en phase. L'étude de solutions acides de HCl dans l'eau montre les mêmes effets, ainsi qu'un accroissement de la durée de vie des liaisons hydrogène. Le processus de structuration locale qui accompagne l'hydratation des ions influe donc au-delà du voisinage immédiat des ions en renforçant la connectivité entre toutes les molécules d'eau au sein du milieu.

Libration

L'attachement des molécules d'eau autour d'un ion modifie leur environnement local à la fois en le resserrant — effet appelé électrostriction — et en l'orientant, les atomes H ou O pointant vers les centres de l'anion ou du cation hydraté. Cette double modification de l'ordre local se répercute sur les fréquences d'oscillation angulaire des molécules d'eau, le mouvement de libration, dont on a vu le rôle important dans la rupture et la formation continuelles des liaisons du réseau connectif. On peut ainsi s'attendre à un double effet sur le spectre : un déplacement vers le bleu, dû à l'accroissement de la force d'oscillateur par l'interaction coulombienne et un affinement du profil, dû à l'accroissement de la durée de vie des liaisons hydrogène dans le milieu ionique. La figure 7.26 montre les résultats de simulations de l'eau liée à un cation (Sr^{++}) ou à un anion (Cl^-) comparées à l'eau libre d'une solution diluée de $SrCl_2$. On observe effectivement un déplacement vers les hautes fréquences du pic correspondant à l'eau cationique et à un moindre degré du pic correspondant à l'eau anionique.

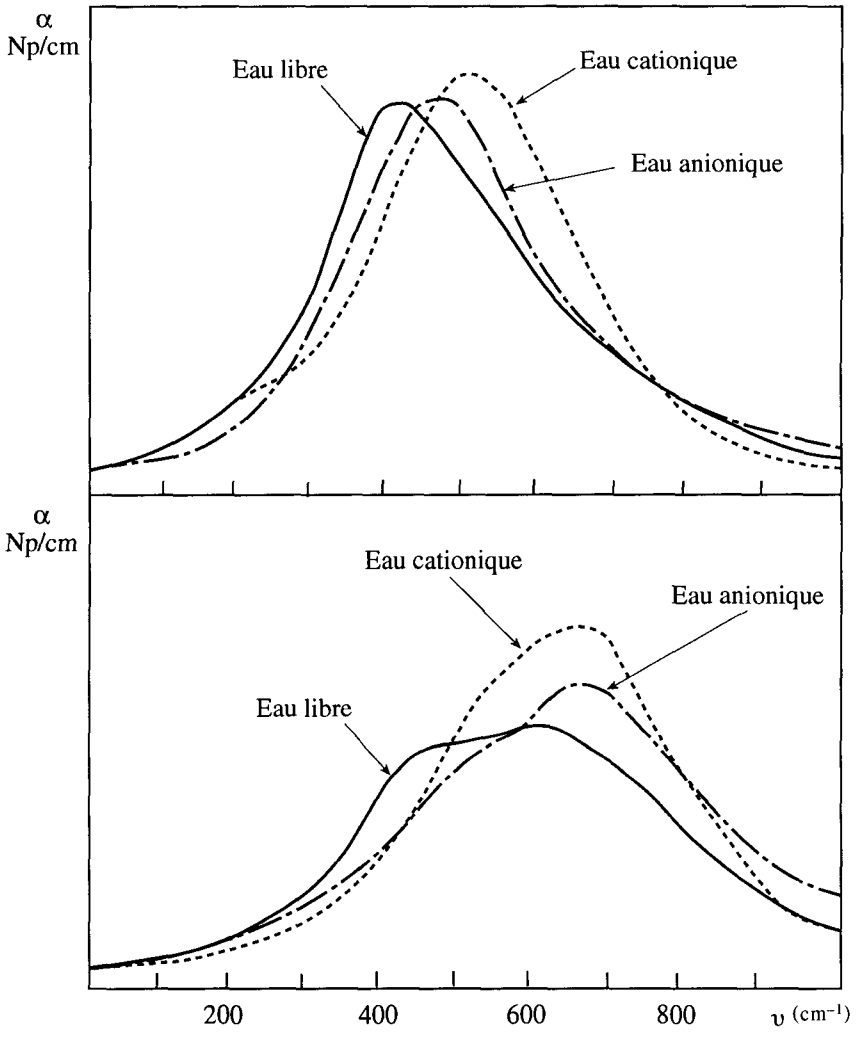


Figure 7.26 : Spectres de libration de la molécule d'eau autour des liaisons O-H (en haut) et de l'axe perpendiculaire au plan de la molécule (en bas). (D'après K. Heinzinger, dans *Computer Modelling of Fluids, Polymers and Solids,* C.R.A. Catlow, S.C. Parker et M.P. Allen Ed.)

Cette modification du spectre de libration de l'eau est spécifique de la nature de l'ion hydraté : elle correspond au signal émis au point d'oscillation des dipôles moléculaires de la couche d'hydratation, sous forme d'un champ électromagnétique de très haute fréquence (600 cm^{-1} ~ 2.10^{13} Hz). La propagation de ce signal

dans le milieu est faiblement écrantée, la permittivité de l'eau à ces fréquences étant déjà réduite à sa valeur $\varepsilon_\infty = 4.2$. Le signal peut être assez complexe, par exemple lorsqu'il est émis par les couches d'hydratation entourant divers ions répartis à la surface des biomolécules, telles que les polyélectrolytes. Dans ce cas la densité spectrale du champ électromagnétique émis et absorbé par l'ensemble des dipôles au voisinage des molécules dissoutes est la superposition des fréquences d'oscillations locales, codée par la disposition des groupes ioniques (ou dipolaires) portés par la surface hydratée.

Cette densité spectrale se situe dans l'infrarouge lointain et peut recouvrir en partie celle due aux vibrations intramoléculaires des molécules dissoutes.

Ce deuxième type de signal, émis et absorbé cette fois par les modes intramoléculaires, correspond aux fluctuations des dipôles de transition produits par les déformations, pliages, élongations et rotations restreintes des groupes plus ou moins étendus, ou même du squelette, des molécules complexes. L'hydratation des molécules modifie la fréquence de ces modes internes en changeant leurs constantes de forces de différentes manières : en particulier par l'établissement de liaisons hydrogène entre les atomes du soluté et les molécules d'eau et par l'écrantage des interactions coulombiennes entre les groupes ioniques de la surface.

Finalement ces deux sources de signaux, les modes externes du solvant à l'interface et les modes internes des solutés, sont interdépendantes, ne serait-ce qu'à travers la permittivité qui gère à la fois la réponse du milieu et les conditions aux limites de l'interface soluté-solvant. Le milieu lui-même amplifie, modifie et amortit les signaux qu'il propage selon sa composition et son état thermodynamique. Il joue ainsi un rôle actif vis-à-vis des processus mettant en communication les espèces dissoutes, telle que la reconnaissance moléculaire.

7.8.2. Hydratation hydrophobe

L'hydratation dont il a été question jusqu'à présent résulte de l'attachement des molécules d'eau à des espèces dissoutes, sous l'effet de forces intermoléculaires coulombiennes, polaires ou de liaison hydrogène, d'intensité comparable ou supérieure à celle des liaisons entre les molécules d'eau du milieu. Pour d'autres substances dissoutes, dites hydrophobes, ces forces d'attachement n'existent pas et la structure du milieu environnant s'organise différemment, de manière à optimiser les interactions entre molécules d'eau.

Les solutés dits hydrophobes comprennent des molécules neutres non polaires telles que celles des gaz inertes, alcanes, hydrocarbures, huiles, composés fluorocarbonés. Pour d'autres composés une partie seulement de la molécule est hydrophobe, ou même une aire limitée de la surface moléculaire : dans ce cas les effets hydrophobes sont localisés et n'excluent pas la présence d'autres interactions sur le restant de la molécule. Ces composés sont caractérisés par une très faible solubilité dans l'eau, environ dix fois plus faible que dans un solvant organique

(figure 7.27), et inversement l'eau y est très faiblement soluble : c'est ainsi que l'eau se trouve exclue, par exemple, de l'intérieur des bicouches membranaires ou des micelles lipidiques. Contrairement à l'effet habituel de la température son élévation diminue la solubilité, comme illustré sur la figure 7.27(b). D'autre part, lorsque ces composés sont dissous dans l'eau ils possèdent une forte affinité mutuelle, poussant les molécules à s'autoassocier et former des amas au sein du milieu. Les énergies libres de dimérisation pour des alcanes dissous sont ainsi de quelques kT. Cette affinité provoque l'attraction et l'agrégation des groupes hydrophobes portés par les molécules amphiphiles, conduisant à la formation des colloïdes d'autoassociation présentés au chapitre 2.

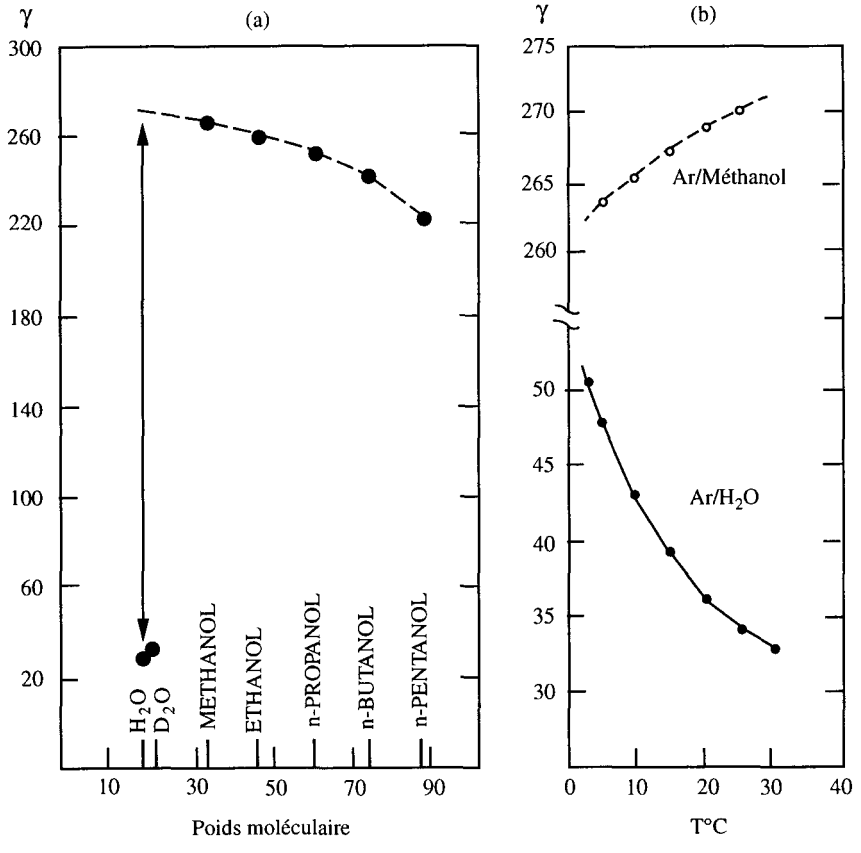


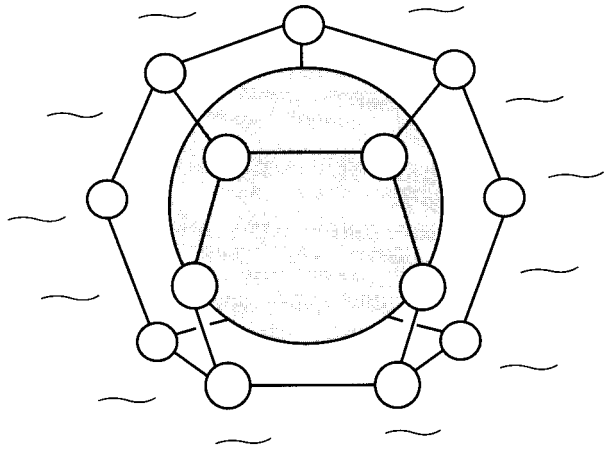
Figure 7.27 : (a) Solubilités comparées de l'argon dans l'eau et dans divers solvants organiques et (b) variation comparée de la solubilité de l'argon dans l'eau et dans le méthanol en fonction de la température.

Le mécanisme moléculaire de cette hydratation est un réarrangement des molécules d'eau autour des composés hydrophobes, formant une enveloppe de molécules d'eau qui maximise le nombre de leurs liaisons hydrogène. Des exemples de tels arrangements sont présentés sur la figure 7.28, montrant les structures en cage de type clathrate dans lesquelles sont inclus les composés dissous. Ces structures et leur énergie de formation dépendent beaucoup de la géométrie moléculaire (taille, forme) des solutés. La disposition des molécules d'eau, à cheval entourant le soluté, est plus ordonnée que celle de l'eau en masse du milieu et correspond de ce fait à une diminution de l'entropie : c'est très largement la contribution dominante dans l'énergie libre d'hydratation jusqu'à 10 % couramment, expliquant la très faible solubilité des molécules hydrophobes.

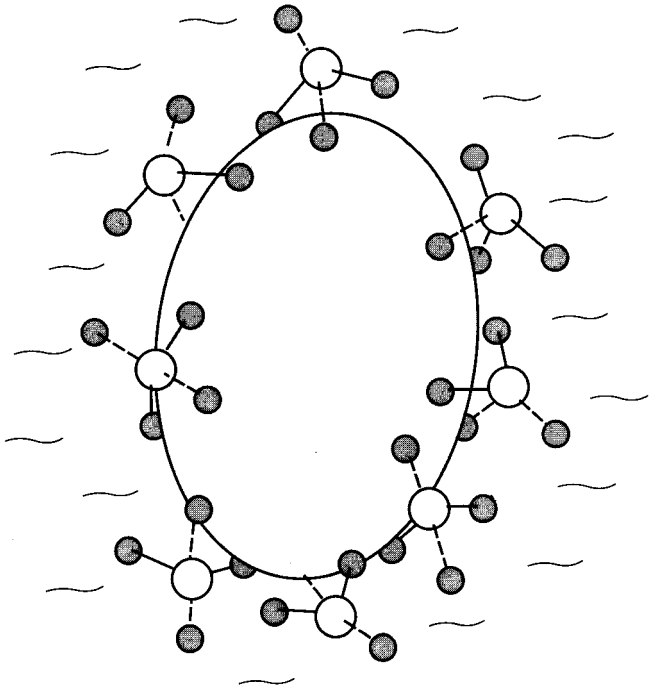
L'existence des structures quasi cristallines représentées sur la figure 7.28 (a), avec un nombre $n_H = 4$ de liaisons hydrogène par molécule d'eau (comparé à $n_H \sim 3.5$ dans l'eau du milieu), explique la forte diminution d'entropie qui domine l'hydratation hydrophobe. L'effet entropique ne se limite pas à l'ordonnancement local, il s'accroît encore d'un double effet dynamique. D'une part la diffusion orientationnelle et translationnelle des molécules d'eau se trouve fortement restreinte dans la couche d'hydratation enveloppant le soluté, comme pour l'hydratation ionique. D'autre part la diffusion du soluté à travers le milieu se trouve aussi très ralentie par la présence de la couche d'hydratation.

On peut établir une échelle d'hydrophobicité en classant les valeurs de l'énergie libre de transfert d'un soluté depuis l'eau jusqu'à la phase gazeuse, ou depuis l'eau jusqu'à un solvant neutre (c'est-à-dire dénué d'interactions spécifiques avec les molécules de soluté), tel que le cyclohexane. On constate que dans une série de molécules similaires ne différant que par leur forme et leur taille, comme la série des alcanes, l'hydrophobicité croît très régulièrement avec la surface du soluté exposée à l'eau. Il est même possible d'attribuer un incrément d'hydrophobicité aux divers substituants d'une chaîne moléculaire telle que la chaîne polypeptidique des protéines d'après les contributions des différents acides aminés à l'énergie libre de transfert. Une telle échelle est représentée sur la figure 7.29, représentant les caractères hydrophile ou hydrophobe de diverses molécules ou résidus amino-acides. Ce classement est important pour l'analyse des facteurs énergétiques intervenant dans le repliement des protéines, où la contribution entropique de l'effet hydrophobe est essentielle.

Contrairement aux structures d'hydratation ionique, les structures en clathrates ou en « glacis » enveloppant les solutés hydrophobes sont très difficiles à mesurer expérimentalement, car très diluées dans le milieu et peu stables, les molécules de l'enveloppe échangeant fréquemment leurs positions avec celles du milieu. Dans ce cas la modélisation par simulation numérique est un auxiliaire précieux pour la compréhension de la structure. Ainsi une modélisation portant sur les molécules Ne, Ar, Kr, Xe et CH_4 dissoutes dans l'eau à 300 K a permis de calculer les solubilités, les énergies d'hydratation et les nombres de coordination des enveloppes d'hydratation. Le tableau 7.7 regroupe ces résultats.



(a)



(b)

Figure 7.28 : Disposition des molécules d'eau autour d'un soluté non polaire : (a) structure en clathrate ; (b) structure en glacis autour d'une macromolécule.

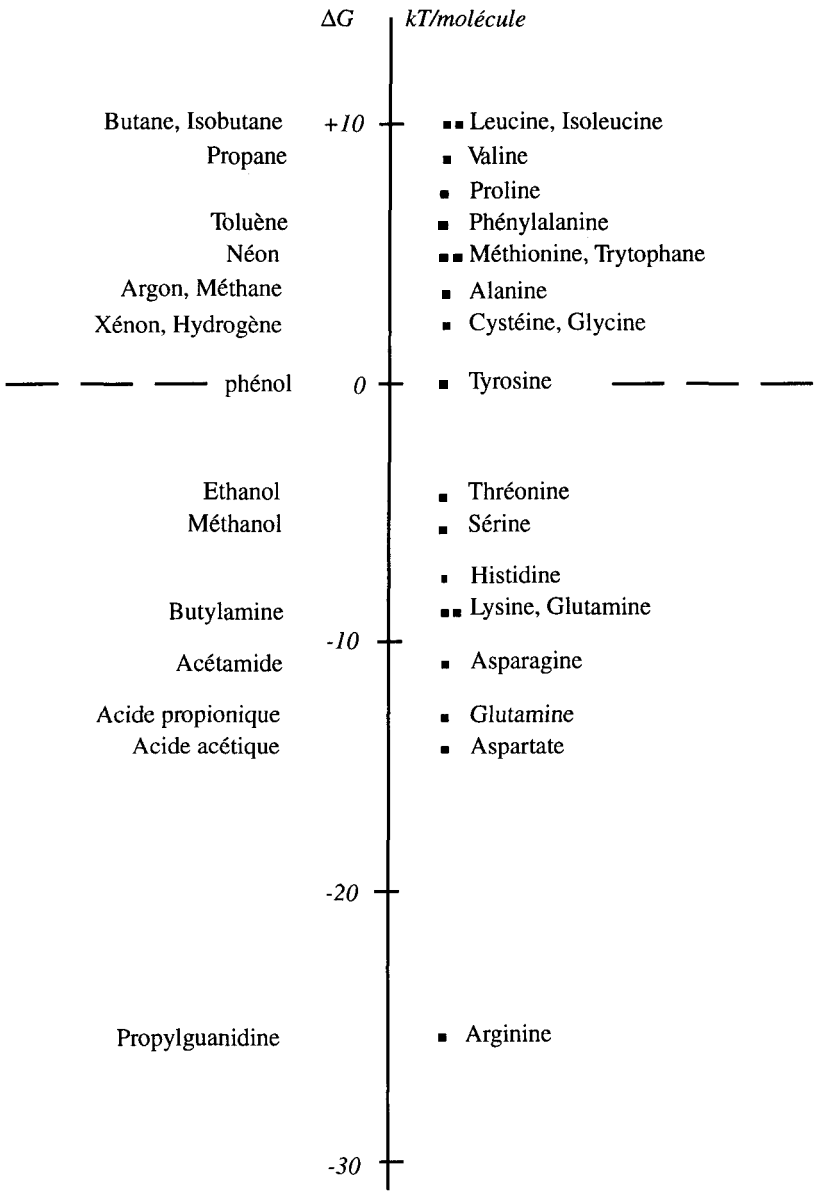


Figure 7.29 : Echelle d'hydrophobicité de diverses molécules (à gauche) et de divers résidus acides aminés fixés sur les squelettes des protéines (à droite). (D'après G.D. Rose et R. Wolfensen, *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure*, 22 (1993).)

Tableau 7.7 : Solubilités, énergies d'hydratation et nombres de coordinations. (D'après B. Guillot, Y. Guissani et S. Bratos, *J. Chem. Phys.*, 95 (1991).)

	Solubilité $\gamma = \rho^l_s / \rho^g_s$	ΔE (kT/molécule)	$-T\Delta S$ (kT/molécule)	Nombre de coordination
Ne/H_2O	11.2	-0.7	5.7	15
Ar/H_2O	31.0	-4.6	8.6	17
Kr/H_2O	36.7	-6.8	10.6	19
Xe/H_2O	114.9	-7.3	10.8	21
CH_4/H_2O	21.8	-6.6	10.8	19

On remarque que les entropies d'hydratation sont bien négatives et que le terme $T\Delta S$ domine toujours par rapport à la variation d'énergie interne ΔE. Les fonctions de distribution radiale entre le centre du soluté et les atomes O et H de l'eau ont leurs premiers pics à la même distance du centre, démontrant une disposition des molécules de la première couche tangentielle par rapport à la surface du soluté. Les nombres de coordination entre 15 et 21 confirment aussi cette disposition.

Quelques molécules adoptent une orientation un peu différente, avec une liaison OH perpendiculaire à l'enveloppe d'hydratation.

Pour la deuxième couche, les distances entre le centre du soluté et les atomes O se révèlent plus courtes que les distances entre le centre du soluté et les atomes H, montrant que les molécules de cette couche s'orientent en majorité avec un oxygène dirigé vers le centre du soluté, tandis que les hydrogènes pointent vers le milieu extérieur, rétablissant le couplage avec le réseau de liaisons hydrogène du milieu.

L'image qui se dégage de ces structures est celle d'une adaptation réalisée autour d'une molécule ou d'un groupe perturbant le réseau de l'eau, les proches molécules se disposant de manière à présenter le composé étranger de la manière la plus favorable possible au milieu environnant.

7.8.3. L'interaction hydrophobe

Une fois les composés hydrophobes enveloppés dans leur couche d'hydratation, une attraction mutuelle se développe selon une loi d'interaction beaucoup plus intense et à plus longue portée que toutes celles qui pourraient s'exercer entre eux, soit dans le vide soit dans le milieu, en l'absence d'hydratation. C'est cette attraction qui est à l'origine des micro-organisations dans l'eau par la coalescence des enveloppes et l'agrégation des solutés, sous une grande diversité de formes due à la nature des molécules ou des groupes moléculaires qui s'associent. Une quantité de processus naturels et vitaux découlent de cette interaction dite « hydrophobe » : la micellisation et plus généralement l'auto-association lipidi-

que qui détermine la constitution des membranes et des vésicules, l'incorporation de solutés à l'intérieur de liposomes et l'incorporation de protéines dans les membranes biologiques, les divers processus de fixation entre récepteurs et ligands et au niveau cellulaire la fusion des membranes et l'incorporation intracellulaire des composants du milieu physiologique. L'interaction attractive s'exerce non seulement entre molécules distinctes mais aussi entre parties distinctes d'une même grande molécule où elle provoque des changements conformationnels, comme le repliement des protéines ou l'isomérisation des acides nucléiques.

Elle s'excerce aussi entre les surfaces de différents polymères (fluorocarbones, polyéthylènes) ou de substances hydrophobes telles que les paraffines, les graisses, les cires, etc. ainsi qu'entre surfaces traitées par dépôts de surfactants.

Le bilan thermodynamique de l'association par interaction hydrophobe entre deux espèces diluées dans l'eau est en général favorable. Lors du rapprochement, le recouvrement des deux enveloppes d'hydratation libère des molécules d'eau liée, provoquant une *augmentation d'entropie.* Ce gain est plus limité et moins décisif qu'il n'a été supposé dans le passé, en particulier pour les réarrangements conformationnels des biomolécules qui laissent le plus souvent une proportion non négligeable des groupes hydrophobes exposés au milieu externe. D'autre part le *contact n'est pas total* entre les solutés hydrophobes. En effet le potentiel de force moyenne entre deux particules dissoutes a une structure oscillante, un premier minimum correspondant aux particules de soluté en contact (figure 7.30 (a)) tandis qu'un deuxième minimum correspond aux deux particules séparées par une monocouche de molécules d'eau, comme illustré sur la figure 7.30 (b). Il existe plusieurs indications convergentes expérimentales, théoriques et numériques en faveur de la deuxième configuration, celle laissant subsister un film d'eau entre les particules qui coagulent.

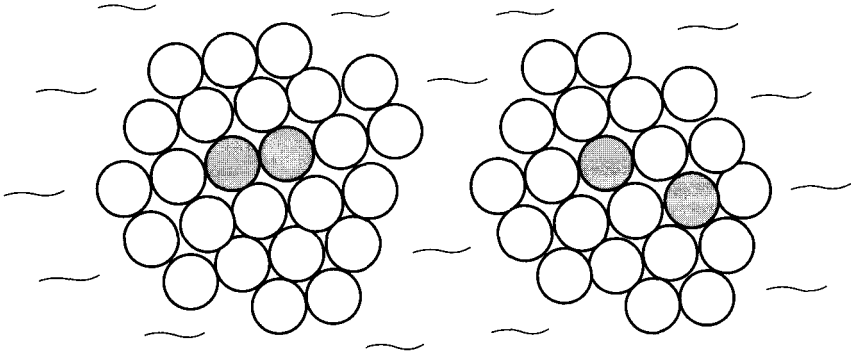


Figure 7.30 : Disposition de deux molécules de soluté dans une solution.

Le traitement théorique de cette interaction est d'une extrême complexité en raison de la multiplicité des interactions élémentaires à prendre en compte : polaires, électrostatiques, dispersives, répulsives, qui s'ajoutent aux effets entropiques de l'hydratation hydrophobe. Plus encore, toutes ces interactions dépendent de la structure du milieu où elles s'exercent et des interactions entre les molécules d'eau elles-mêmes : en particulier elles dépendent de la connectivité dans le réseau de liaisons hydrogène. La cause même de l'attraction est mal comprise et probablement multiple, les facteurs entropiques étant dominants mais complétés et équilibrés par les autres interactions. Eventuellement, l'interaction totale peut basculer vers l'hydrophilicité, devenant ainsi répulsive, par la fixation de groupes cationiques sur les surfaces hydrophobes.

D'un point de vue phénoménologique, l'interaction entre molécules, groupes moléculaires ou surfaces hydrophobes émane des orientations préférentielles des molécules d'eau dans la couche d'hydratation et propage de proche en proche cette polarisation à travers les couches d'eau de plus en plus éloignées. Le mécanisme de propagation met en œuvre les interactions de transfert de charge entre molécules voisines, spécifiquement les liaisons hydrogène dans le cas de l'eau. La portée de l'interaction est grande : elle peut être mesurée jusqu'à plus d'une centaine d'Å entre deux surfaces planes et elle se caractérise par une décroissance exponentielle à partir de la surface d'origine. La figure 7.31 montre un exemple de l'évolution de l'énergie d'interaction en fonction de l'espacement de deux surfaces dans l'eau, dans différentes conditions d'hydrophobicité.

On voit que les lois de décroissance sont du même type, mais d'intensités différentes, pour les surfaces recouvertes d'un film de tensioactif hydrophobe, selon la nature du revêtement. Par contre, l'interaction entre surfaces nues décroît différemment, selon une loi en puissance de $(1/r)$ caractéristique des interactions de Lifshitz-van der Waals. La décroissance de l'interaction hydrophobe est caractérisée par une loi en $A \exp(-r/\lambda_c)$ avec une longueur caractéristique λ_c d'environ 10 Å, peu sensible à la nature des surfaces en interaction. Celle-ci se manifeste par contre dans l'intensité des interactions par la valeur du facteur préexponentiel A. Dans l'exemple illustré par la figure 7.31 on peut remarquer la différence d'intensité considérable, plus d'un facteur 100, entre l'interaction hydrophobe et les interactions de Lifshitz-van der Waals.

Un paradoxe de l'interaction hydrophobe est la différence entre les dimensions de la perturbation locale et la portée de la force qu'elle exerce. La couche d'eau vicinale structurée autour d'une molécule ou d'une surface hydrophobe s'étend sur une épaisseur de une à deux couches moléculaires au plus, soit 3 à 6 Å. Par contraste on peut mesurer la force intense exercée par cette structure, pourtant relativement lâche, jusqu'à plusieurs dizaines de diamètres moléculaires de l'eau, au-delà d'une distance de 100 Å de la couche d'eau vicinale d'origine. Cette très longue portée démontre le rôle essentiel joué par le milieu de propagation, où l'on peut considérer que les interactions produites par la dissolution des espèces dans l'eau ne sont plus des interactions entre solutés, mais entre *structures de l'eau,*

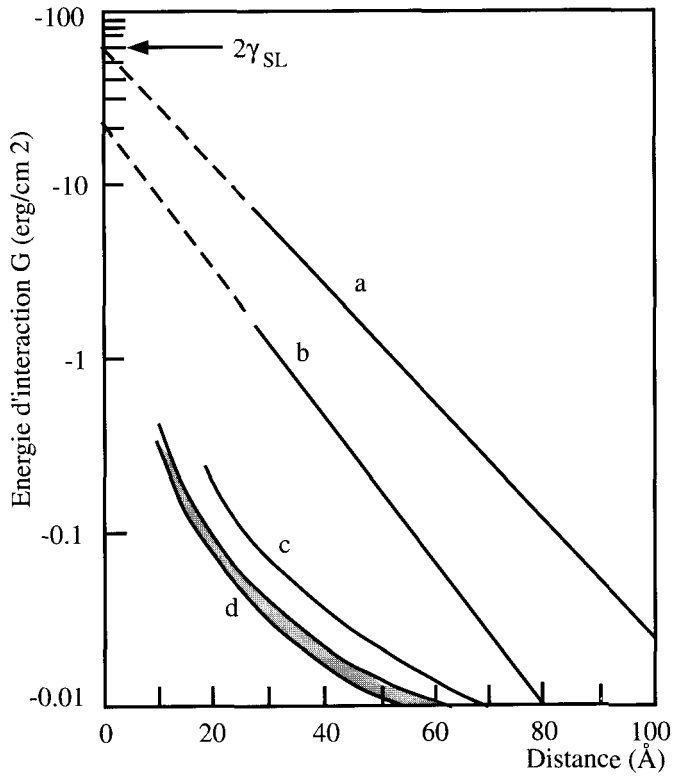


Figure 7.31 : Interactions hydrophobes comparées à l'interaction de Lifschitz-von der Waals. Les mesures (a) et (b) correspondent à des surfaces de mica recouvertes par deux tensioactifs différents. La mesure (c) correspond à la théorie de Lifschitz-von der Waals. (D'après J.N. Israelachvili, *Physics of Complex and Supermolecular Fluids*, S.A. Safran et N.A. Clark Ed.)

localement ordonnées par l'interaction entre l'eau et les solutés. L'hydratation réalise ainsi une forte amplification de l'intensité et de la portée des interactions dans le milieu.

Dans ce domaine d'une importance pratique considérable c'est l'expérimentation récente qui a permis de découvrir les caractères importants de l'interaction hydrophobe. Il en va de même pour l'interaction hydrophile, répulsive, de nature similaire par son intensité, sa loi de décroissance exponentielle et le rôle spécifique du milieu.

7.8.4. L'interaction hydrophile

Cette interaction, dont l'étude est encore récente et incomplète, est parfois désignée sous l'appellation globale *force d'hydratation*. Elle est *répulsive*, avec une décroissance exponentielle dont la portée et l'intensité dépendent de la nature des groupes ou des surfaces dissous et particulièrement de leur caractère plus ou moins fortement hydrophile : pratiquement, l'énergie d'interaction répulsive varie comme l'énergie d'attachement des molécules d'eau accrochées aux groupes hydrophiles dans la couche d'hydratation. De ce point de vue la valeur de l'énergie répulsive est une mesure du travail qu'il faut fournir pour détacher et éloigner les molécules d'eau hors de leur couche d'hydratation. Par exemple, l'énergie qui correspondrait à l'élimination de la couche d'eau interstitielle comprise entre deux bicouches lipidiques, menant celles-ci au contact, serait de l'ordre de 5 kcal/mole par molécule lipidique, comparable à l'énergie d'une liaison hydrogène.

Les espèces hydrophiles sont de diverses natures : cations, molécules ou surfaces, soit globablement hydrophiles, soit partiellement, comme les molécules amphiphiles constituant les bicouches membranaires. Pour les molécules, le caractère hydrophile est dû à la présence de groupes ioniques ou polaires, dont quelques exemples figurent sur le tableau 7.8.

Tableau 7.8 : Exemples de groupes hydrophiles.

Groupes ioniques	Groupes polaires
CO_2^-	OH, OCH_3
SO_3^-	CHO
SO_4^-	$COCH_3$
PO_4^-	$CONH_2$
$N(CH_3)_2^+, N(CH_3)_3^+$	$NH_2, NHCH_3, N(CH_3)_2$

L'interaction suit une loi en $A \exp(-r/\lambda_c)$, où la longueur de décroissance caractéristique λ_c varie entre 1 et 3 Å pour des interactions entre bicouches lipidiques chargées ou zwitterioniques (neutres), entre 3 et 5 Å pour certaines surfaces lipidiques membranaires et entre 5 et 10 Å pour des surfaces minérales.

Les mesures de forces en fonction de l'écart à la surface d'origine peuvent être effectuées à partir de surfaces de mica extrêmement régulières et polies, rendues hydrophiles par l'adsorption de cations monovalents tels que L_i^+, Na^+, K^+. On détecte ainsi l'existence de plusieurs oscillations amorties correspondant à la structuration du solvant en couches moléculaires successives à proximité de la surface (figure 7.32). Ces résultats démontrent l'extrême précision atteinte par les mesures des forces.

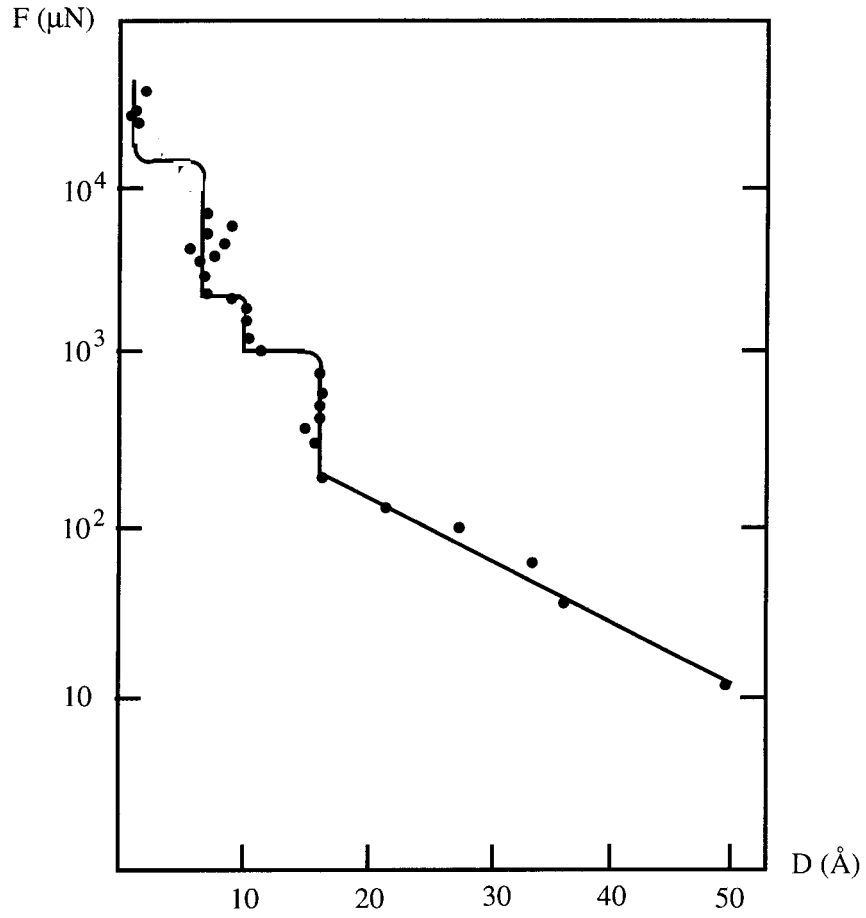


Figure 7.32 : Force répulsive exercée par une surface hydratée (mica porteur de cations Na+) en fonction de la distance dans une solution d'eau saline (0.1 molaire). (D'après P.M. McGuiggan et R.M. Pashley, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988).)

Dans le cas de bicouches lipidiques telles que celles des membranes, les forces répulsives maintiennent une couche d'eau d'épaisseur variable en sandwich entre les bicouches. L'épaisseur de la couche d'eau comme la longueur caractéristique de la force λ_c dépendent ici de la nature des groupes polaires de têtes lipidiques : la séparation est d'environ 12 Å avec $\lambda_c \sim 1$ Å pour la phosphatidylethanolamine (PC) ayant une monoamine en tête, contre 25 à 30 Å de séparation et $\lambda_c \sim 2.5$ Å pour la phosphatidylcholine (PE) ayant une trimethylamine en tête. L'observation

que la force répulsive ne dépend ni en intensité ni en longueur caractéristique de la concentration en électrolyte du milieu est importante car elle démontre qu'il ne s'agit pas d'une interaction électrostatique mais bien d'une interaction provoquée par la *structure du solvant* au voisinage de la surface hydratée.

Pour certaines biomolécules en solution, telles que des ADN ou des protéines, les forces répulsives ont une longueur caractéristique remarquablement constante, de 3.5 à 4 Å, indépendamment des variations d'intensité des interactions jusqu'à un facteur 100. La figure 7.33 montre l'association en faisceaux parallèles des doubles hélices d'ADN lorsque le rapprochement des molécules en solution est provoqué expérimentalement, ici par un gradient de pression osmotique.

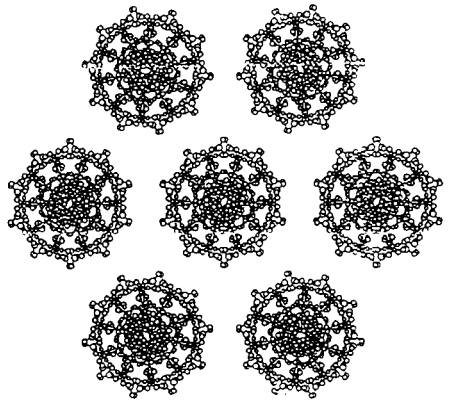


Figure 7.33 : Coupe d'un faisceau de molécules d'ADN en solution. (D'après V.A. Pargesian, R.P. Rand et D.C. Rau, *Physics of Complex and Supermolecular Fluids*, S.A. Safran et N.A. Clark Ed.).

7.8.5. Aspect actif de l'hydratation

Il existe un cadre théorique qui rend assez bien compte du champ de forces créé par l'ordonnancement local et en particulier de la décroissance exponentielle en fonction de la distance. Cette théorie associe un *paramètre d'ordre* à la structure à l'origine de l'interaction : la couche d'hydratation au contact avec une espèce dissoute. Ce paramètre caractérise l'organisation de cette couche par une propriété choisie, non spécifiée dans la théorie, telle qu'une polarisation de surface, ou un état du réseau de liaisons H, ou toute autre caractéristique de l'ordre prenant une valeur finie à la surface, dépendant de l'espèce dissoute, puis décroissant vers zéro dans le solvant non perturbé.

La théorie prédit des comportements généraux en accord avec les données expérimentales connues. En particulier elle établit une correspondance directe entre l'intensité des forces exponentielles développées et le degré de perturbation

locale du solvant, ainsi que le degré de couplage entre les molécules du solvant. La difficulté non résolue actuellement est celle de la nature physique réelle du paramètre d'ordre, qui est en fait une caractéristique du solvant (le plus souvent l'eau), sans qu'il soit possible de préciser si ce paramètre se limite à une propriété structurale (polarisation, orientations), ou bien s'il inclut une force exercée par la surface dont la propagation dans le milieu met en œuvre les mécanismes de couplage solvant-solvant spécifiques du milieu.

Le bilan entre les interactions attractives (Lifshitz-van der Waals, hydrophobes) et répulsives (hydrophiles) apparaît ainsi comme étant dicté par les caractéristiques de l'eau. L'effet de température par exemple est complexe parce que dans l'eau il correspond à plusieurs mécanismes parfois en compétition tels que l'activation de la rupture des liaisons H et les effets cinétiques directs. Il en va de même pour tous les facteurs externes ou internes agissant à la fois sur les molécules et sur leur réseau de liaisons. La prise en compte correcte des différentes interactions s'exerçant simultanément entre composés dissous possédant à la fois des groupements polaires hydrophiles, des éléments de surfaces apolaires, hydrophobes, des charges de signes opposés répartis sur la molécule, demande une compréhension précise de l'état local de l'eau, sa structure et sa dynamique autour des différents sites, ainsi que la connaissance des mécanismes de propagation de cet état local à travers le milieu fluide. C'est cette propagation qui permet la reconnaissance à distance entre les groupes complémentaires, processus appelé « reconnaissance moléculaire ». Dans la réalisation de l'intercommunication entre récepteur et ligands, enzymes et substrats, antigènes et anticorps, les interactions éloignées se jouent entre des structures de l'eau codées par les interactions locales eau-soluté. Ces interactions sont intenses et spécifiques et exercent de ce fait leur influence loin et de manière sélective. De même que l'eau est à la fois une assemblée de liaisons et une assemblée de molécules, les interactions entre molécules et surfaces dans l'eau sont à la fois une organisation locale des molécules d'eau autour des solutés et une communication entre sites hydratés effectuée par l'eau.

L'eau exerce aussi un rôle actif par son influence en retour sur les sites sources de l'interaction. Cette influence provient en premier lieu du champ de réaction. Mais aussi de toutes sortes d'effets de solvant pouvant induire des transitions conformationnelles : par exemple en augmentant la flexibilité des chaînes et la mobilité des groupes substitués. Egalement en modulant l'intensité des interactions entre différentes parties de la molécule : ainsi les interactions électrostatiques émanant des distributions de charges varient d'un facteur 20 selon qu'elles s'exercent à travers des couches d'eau très ordonnées, de permittivité voisine de 4, ou à travers l'eau en masse, non perturbée, dont la permittivité est proche de 80 aux températures physiologiques. Elles varient aussi dans la même proportion en fonction de la fréquence des signaux électromagnétiques émis. Des mouvements collectifs de vibration, tels que ceux de déformation des protéines dans leur configuration native, émettent un champ électromagnétique correspondant aux fluctuations du moment dipolaire associé aux configurations instantanées. La densité

spectrale de ce champ s'étend de l'infrarouge lointain aux longueurs d'onde centimétriques et sa propagation à travers le milieu s'effectue avec un facteur d'écran déterminé par la permittivité dépendant de la fréquence, $\varepsilon(\omega)$. Ainsi, le rôle de la permittivité est à la fois très important à cause de sa gamme étendue de valeurs et double, dépendant de l'ordre local et de la fréquence des fluctuations locales à l'origine du champ électromagnétique.

L'étude de l'hydratation montre que pour les molécules dissoutes l'eau est un milieu particulièrement attachant, exerçant un couplage actif entre les interactions locales et le réseau connectif environnant avec une grande souplesse d'ajustement. Pour les biomolécules cette capacité d'ajustement, jointe à l'amplification et à la transmission à longue portée des interactions, permet aux diverses fonctions organiques de s'exercer dans l'eau.

7.9. BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages à auteurs multiples

SCHUSTER P., ZUNDEL G. et SANDORFY C. Ed., *The Hydrogen Bond. I- Theory . II- Structure and Spectroscopy. III- Dynamics, Thermodynamics and Special Systems,* North Holland, 1976

NEILSON G.W. et ENDERBY J.E. Ed., *Water and Aqueous Solutions,* Adam Hilger, 1986

FRANKS F. Ed., *Water, a Comprehensive Treatise. I- The Physics and Physical Chemistry of Water. II- Water in Crystalline Hydrates. Aqueous Solutions of Simple Non Electrolytes. III- Aqueous Solutions of Simple Electrolytes. IV-Aqueous Solutions of Amphiphiles and Macromolecules. V- Water in Disperse Systems. VI- Recent Advances,* Plenum Press, 1979

FRANKS F. Ed., *Water Science Reviews. I- Structural Studies. II- Crystalline Hydrates. III- Water Transport. IV- Hydration Phenomena in Colloïdal Systems. V- The molecules of Life*, Cambridge University Press, 1990

DORE J.C. et TEIXEIRA J. Ed., *Hydrogen Bonded Liquids,* Kluwer Academic, 1991

Articles sur le modèle de gel

GEIGER A., STILLINGER F.H. et RAHMAN A., *J. Chem. Phys.,* 70, 1979, p. 4185 ; STANLEY H.E. et TEIXEIRA J., *J. Chem. Phys.,* 73, 1980, p. 3404 ; CHEN S.H. et TEIXEIRA J., *Adv. Chem. Phys.,* 64, 1986, p. 1 ; SCRONTINO F. et FORNILI S.L., *J. Chem. Phys.,* 90, 1989, p. 2786

Un très bon exposé sur le modèle de percolation figure dans ZALLEN R., *The Physics of Amorphous Solids,* John Wiley & Sons, 1983

Forces à très longue portée

PARGESIAN V.A., «Long Range van der Waals Forces», dans *Physical Chemistry : Enriching Topics from Colloidal and Surface Science*, IUPAC, Theorex, 1975

HUNTER S.J., «The Theory of van der Waals Forces», dans *Foudations of Colloid Science*, Oxford University Press, 1987

ISRAELACHVILI J., *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, 1992

ADAMSON A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, 1990

LEIKIN S., PARGESIAN V.A., RAU D.C. et RAND R.P., «Hydration Forces», dans *Ann. Rev. Phys. Chem.,* 44 (1993), p. 369

Crédits des illustrations

La figure 2.4 et le tableau 3.1 sont tirés de A.R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons, 1990.

La figure 2.8 est tirée de A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*, John Wiley & Sons, 1968.

La figure 2.19 est tirée de D.H. Everett, *Basic Principles of Colloid Science*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992 ; reproduit avec l'aimable autorisation de l'éditeur.

La figure 3.7 est tirée de P.L. Goggin et C. Carr, dans *Water and Aqueous Solutions*, G.W. Neilson et J.E. Enderby Ed., Adam Hilger Ed., 1986.

Le tableau 3.8 est tiré de Y. Marcus, *Ion Solvation*, John Wiley & Sons, 1990.

Le tableau 3.9 est tiré de J.D. Simon, *Accounts of Chemical Research*, 21, American Chemical Society, 1988 ; reproduit avec l'aimable autorisation de l'éditeur, © 1988 American Chemical Society.

Les figures 3.10 et 3.11 sont tirées de R.W. Impey, dans *Molecular Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems*, G. Cicotti et W.G. Hoover Ed., North Holland, 1986.

La figure 3.12 et le tableau 3.6 sont tirés de G.W. Neilson et J.E. Enderby, dans *Water and Aqueous Solutions*, Adam Hilger Ed., 1986.

La figure 3.14 et les tableaux 3.5 et 3.7 sont tirés de J. Burgess, *Ions in Solutions*, Ellis Horwood Ltd, 1988.

La figure 5.2 et le tableau 6.2 sont tirés de M. Rigby et coll., *The Forces Between Molecules*, Oxford University Press, 1986 ; reproduit avec l'aimable autorisation de l'éditeur.

La figure 6.3 et le tableau 6.1 sont tirés de W.F. van Gusteren et H.J. Berendsen, «Computer Simulation of Molecular Dynamics : Methodology, Applications and Perspectives in Chemistry», dans *Angewandte Chemie*, 29 (International Edition in English), VCH Verlagsgesellschaft, 1990.

Les figures 6.5 et 6.7 sont tirées de M.P. Allen et D.J. Tiddesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, 1987 ; reproduit avec l'aimable autorisation de l'éditeur.

La figure 6.11 est tirée de E. Egberts et H.J.C. Berendsen, *Journal of Chemical Physics*, 89, American Institute of Physics, 1988.

La figure 6.13 est tirée de J.A. McCammon et S.C. Harvey, *Dynamics of Proteins and Nucleic Acids*, Cambridge University Press, 1987.

La figure 6.18 est tirée de N. Anastasiou, dans *Fluid Interfacial Phenomena*, C.A. Croxton Ed., John Wiley & Sons, 1986.

Les figures 7.3 et 7.4 sont tirées de S. Bratos, H. Ratajczak et P. Viot, dans *Hydrogen Bonded Liquids*, J.C. Dore et J. Teixeira Ed., Kluwer Academic Publishers, 1991 ; reproduit avec l'aimable autorisation de l'éditeur.

Le tableau 7.3 est tiré de W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey et M.L. Klein, *Journal of Chemical Physics*, 79, American Institute of Physics, 1983.

Le tableau 7.4 est tiré de D.A.T. Dick, dans *Water and Aqueous Solutions*, R.A. Horne Ed., John Wiley & Sons, 1972.

Les figures 7.5, 7.9, 7.10 et le tableau 7.2 sont tirés de H. Savage, dans *Water Science Reviews*, 2, Cambridge University Press, 1986.

Les figures 7.7 et 7.8 sont tirées de W.H. Kuhs et M.S. Lehmann, dans *Water Science Reviews*, 2, Cambridge University Press, 1986.

Le tableau 7.7 est tiré de B. Guillot, Y. Guissani et S. Bratos, *Journal of Chemical Physics*, 95, American Institute of Physics, 1991.

Les figures 7.11, 7.12 et 7.16 sont tirées de S.H. Chen et J. Teixeira, *Adv. Chem. Phys*, 64, John Wiley & Sons, 1986.

La figure 7.13 est tirée de F.H. Stillinger, *Science*, 209, American Association for the Advancement of Science, 1980 ; reproduit avec l'aimable autorisation de l'éditeur, © 1980 American Association for the Advancement of Science.

La figure 7.14 est tirée de A. Geiger, F.H. Stillinger et A. Rahman, *Journal of Chemical Physics*, 70, American Institute of Physics, 1979.

La figure 7.15 est tirée de R.L. Blumberg, H.E. Stanley, A. Geiger et P. Mausbach, dans *Journal of Chemical Physics*, 80, American Institute of Physics, 1984.

La figure 7.17 est tirée de B. Guillot, *Journal of Chemical Physics*, 95, American Institute of Physics, 1991.

La figure 7.18 est tirée de O. Conde et J. Teixeira, *Molecular Physics*, 53, Taylor and Francis Ltd, 1984.

La figure 7.19 est tirée de O.A. Nabokov et Y.A. Lubimov, *Molecular Physics*, 65, Taylor and Francis Ltd, 1988.

La figure 7.20 est tirée de J.L. Green, A.R. Lacey et M.G. Sceats, *The Journal of Physical Chemistry*, 90, American Chemical Society, 1986 ; reproduit avec l'aimable autorisation de l'éditeur, © 1986 American Chemical Society.

Les figures 7.21 et 7.22 sont tirées de F. Sciortino, P.H. Poole, H.E. Stanley et S. Havlin, *Physical Review Letters*, 64, The American Physical Society, 1990 ; reproduit avec l'aimable autorisation de l'éditeur, © 1990 American Physical Society.

Les figures 7.24, 7.25, 7.26 et les tableaux 7.5 et 7.6 sont tirés de K. Heinzinger, dans *Computer Modelling of Fluids, Polymers and Solids*,

C.R.A. Catlow, S.C. Parker et M.P. Allen Ed., Kluwer Academic Publishers, 1988 ; reproduit avec l'aimable autorisation de l'éditeur.

La figure 7.29 est tirée de G.D. Rose et R. Wolfensen, «Hydrogen Bonding, Hydrophobicity, Packing and Protein Folding», dans *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure*, 22, Annual Reviews Inc., 1993 ; reproduit avec l'aimable autorisation de l'éditeur, © 1993 Annual Reviews Inc.

La figure 7.31 est tirée de J.N. Israelachvili, «Hydrophobic Interactions», dans *Physics of Complex and Supermolecular Fluids*, S.A. Safran et N.A. Clark Ed., John Wiley & Sons, 1987.

La figure 7.32 est tirée de P.M. McGuiggan et R.M. Pashley, *The Journal of Physical Chemistry*, 92, American Chemical Society, 1988 ; reproduit avec l'aimable autorisation de l'éditeur, © 1988 American Chemical Society.

La figure 7.33 est tirée de V.A. Pargesian, R.P. Rand et D.C. Rau, dans *Physics of Complex and Supermolecular Fluids*, S.A. Safran et N.A. Clark Ed., John Wiley & Sons, 1987.

INDEX

A

absorption dipolaire 119
additivité 126, 131
ADN 262
adsorption 59, 60
affinement 160
agrégation 252
algorithme de Verlet 176
algorithmes 175
animation 169
anisotropie répulsive 189, 218
anomalies de l'eau 220, 221, 222, 223
anticorps 61, 240
antigène 61, 240
assemblée de liaisons 237
association 11, 207
attachement 80, 83
autodiffusion 148, 230, 231, 247, 248

B

bicouches
  lipidiques 55, 57, 261
  membranaires 53, 55, 56
biofluides 207, 240, 241, 242
biomolécules 11, 161
boîte centrale 171
bouchon de champagne 51

C

cascade 123, 142
cellules 55
  images 171
centre diffuseur 139
chaîne markovienne 183
chaînes
  hydrophobes 49
  polypeptidiques 194
chaleur spécifique 34, 229
champ
  de forces 185, 204, 205
  de réaction 106
  dipolaire 98
  ionique 79, 98
  local 104
charges
  mobiles 13
  partielles 192, 193
chemin de percolation 227, 239
chimiothérapie 59
cholestériques 39, 40
clathrates 253, 254
coefficient d'empilement 27, 29, 30, 42
coefficients de transport 148, 167
cœur
  dur 18
  ionique 26
cohésion 126
colloïdes d'association 46, 252
compressibilité 228
concentration micellaire critique 49
condensation orientationnelle 75
conditions
  aux limites 171
  périodiques 171, 172
conductivité
  électrique 149
  thermique 148
configuration de système 159, 164
connectivité 237, 249
conservation 181
constante
  de Madelung 67
  de vitesse 149
  diélectrique 76, 121
continuum 75, 78, 119
contraintes 177
coopérativité 214
cornet de glace 51
corps dissous 240

correction à trois corps 131, 188
corrélations orientationnelles 76, 78, 189
couches d'hydratation 240, 245
couplage actif 264
couplages dynamiques 167, 189, 249
couples moléculaires 150
cristaux
  de neige 214
  liquides 36, 191, 192
  moléculaires 247
  plastiques 36, 41, 77
  vitreux 42, 45
critère
  d'acceptation 182, 183
  d'association 225
  de durée de liaison 237

D

densité
  de phase 167
  de phonons 34
  spectrale 145, 157, 251
déplacement bleu 249
désordre longitudinal 217
détergents 49
diamètre de collision 5
diffraction 139
diffusion
  cohérente 141
  incohérente 141
  inélastique des neutrons 120, 148
  Rayleigh 120, 148, 232
  rotationnelle 150
dilatation thermique 33
dipôle
  induit 10, 103
  instantané 127
  permanent 45, 114
directeur 37
directivité 214
distribution binomiale 227
dodécaèdre rhombique 172
durée
  d'évolution 161
  de vie des liaisons 231, 324, 235, 238
  de vie du gel 237, 239
dynamique
  angulaire 119
  de solvatation 97
  microscopique 3
  moléculaire 102
  moléculaire *ab initio* 199
  moléculaire numérique 162, 169
  rotationnelle 44, 119

E

eau 207
  interstitielle 260
  libre 248
  liée 248
  modélisée 195, 224
  vicinale 86, 208, 240, 258
échange 19
échantillonnage par importance 164, 181, 184
échelle
  d'hydrophobicité 253, 255
  de temps 98, 123, 174
effet
  d'alignement 73, 112, 116
  d'écran 5, 98, 251
  d'entraînement 150
  d'induction 103
  de concentration 89
  de retard 128
  hydrophobe 86
effets de milieu 126
électrolytes 81, 199, 244
électrostriction 86, 249
empilement compact 18, 26
énergie
  au minimum 5
  d'induction 112
  de cohésion 65, 68
  de Debye 10, 113
  de dispersion 10, 127, 130
  de Keesom 9, 118
  de London 11, 130
  de réseau 30, 286
  de réseau ionique 65, 68
  interne 135, 166
enthalpie
  d'hydratation 81, 83, 85, 86

de dissolution 83, 85
de solvatation 81, 83
de sublimation 30
Entropies 86, 167, 253, 256
enveloppe ionique 26
enveloppes
d'eau 253
électroniques 218, 219
enzyme 240
équation
d'état 132, 137
de Langevin 149, 151, 169
équations de Newton 169
ergodicité 165
espace des phases 144, 164
état
antiliant 20
colloïdal 46
liant 20
liquide 2

F

facteur
d'écran 264
de Boltzmann 73, 113, 164, 183
de corrélation angulaire 78
de diffusion 139
de forme 53
de structure 140
facteurs stériques 23, 36, 115
feuillets 27
flip-flop 55
fluctuation-dissipation 103, 142, 144, 153, 156
fluctuations
de densité 228
des liaisons 230
électroniques 127, 131
spontanées 142, 144
fluorescence 99
fonction
de corrélation de paire 87, 89, 90, 91, 138
de corrélation temporelle 121, 142, 144, 167, 198, 248
de distribution radiale 87, 88, 134, 166
de partition 136
mémoire 121, 122, 142, 149
réponse 121, 155, 156
fonctions statistiques 3, 122, 142
force
attractive 5
d'hydratation 260
d'oscillateur 83
répulsive 5, 6, 18, 218, 220, 261
forces
aléatoires 169
coulombiennes 7, 64
d'association 11
de dispersion 10, 11, 126
de polarisation 9
de transfert de charge 12
dipolaires 8
électrostatiques 102
entre ions 7, 65
entre ions et dipôles 7, 69, 73
intermoléculaires 5
lentes 180
rapides 180
friction 148, 169
généralisée 151
non locale dans le temps 150
fusion 59, 60
membranaire 59, 60

G

géométrie de solvatation 95
glace 214, 215
glacis 254
glissements de fréquences 212, 236

H

hélice 39
hydratation 240
hydrophobe 251
ionique 243

I

icebergs 214
image minimum 173
immunothérapie 59

incorporation 257
indice de réfraction 107
infrarouge lointain 83, 84, 100, 110, 120, 148, 232, 251
intégrale de Coulomb 19
intensité des forces 13
interaction
  champ-dipôle 111
  dipôle-quadrupôle 118, 131
  hydrophile 260
  hydrophobe 256, 259
  induite 113
  quadrupôle-quadrupôle 118, 131
interactions
  de Lifschitz-van der Waals 258, 259
  de van der Waals 9, 10, 132
  dipolaires 45, 113, 190
  électrostatiques 115
  ions-dipôles 69, 73
  multipolaires 11, 115, 117, 192
interfaces 48
isomérisation des acides nucléiques 257
itération 175

L

liaison
  de valence 19
  hydrogène 11, 195, 208
  métallique 13
liaisons
  intactes 233
  intramoléculaires 2
  physiques 1, 13
libration 103, 110, 120, 224, 232, 249, 250
ligand 240
lipides 49
liposomes 46, 55, 57, 59
liquides
  ioniques 199
  moléculaires 132
liste de voisines 179
localisation dans le temps 3
longueur caractéristique 258
longueurs de liaisons 210

M

membranes 46, 257
mémoire 5
mésophases 36
méthode
  de Lorentz 104, 105
  des contraintes 177
méthodes expérimentales 119, 120
micelles 46, 49
  cylindriques 51, 53
  inverses 51
  sphériques 50, 51, 53
microagrégats 81
milieux hétérogènes 46
mobilité moléculaire 76, 142
modèle
  de Drude 128
  de gel 226, 235
  de percolation 226
  primitif restreint 200
modélisation sur ordinateur 159, 244
modes
  externes 251
  internes 251
molécules 2
  amphiphiles 49
  de van der Waals 2, 126
  polyatomiques 188
moment
  d'accompagnement 150
  dipolaire 114, 119
  induit 9, 103
Monte Carlo 162, 181
mouvements moléculaires 119, 124
moyennes d'ensemble 165

N

nématogènes 38
nombre
  de coordination 26, 88, 93, 94, 245, 246
  de particules 161
  de solvatation 95
noyau de liaison 225, 226

O

océans 82, 207
octaèdre tronqué 172
octopôles 114
ordre orientationnel 36, 46
oscillations moléculaires 3, 103, 123

P

paramètre
  d'anisotropie 108
  d'ordre 262
pas
  de calcul 165, 170
  multiple 180
peau d'orange 59
permittivité 44, 75, 77, 78, 103, 166
  à fréquence infinie 121
phagocytose 59, 60
phases
  nématiques 37
  rotationnelles 36, 42
phénomènes de transport 142
philosophie 159
phonons 33
phospholipides 49
photo-excitation 189
point de fusion 68
points chauds 181
polarisabilité 9, 38, 103
  d'orientation 111
  d'oscillation 109
  de libration 110
  électronique 107
polarisation 75, 76, 80, 102
  d'orientation 44, 98, 111
  de liaison hydrogène 109
  de libration 98, 110
  de solvant 97, 102
  électronique 98
  instantanée 126
  ionique 109
  molaire 106
polarité 38, 213
polyèdres cybotactiques 221, 224
portée des forces 13, 16, 258
positions angulaires 146
potentiel
  angulaire moyen 73
  de Born-Mayer-Higgins 200
  de Kibara 189, 191
  de Lennard-Jones 31, 32, 187
  de perturbation 135, 138
  de référence 135, 138
  de Stockmayer 189
  empirique 195
  harmonique 194
  intermoléculaire 5
  intersites 191
  MCY 193, 197, 198
  SPC 193, 197, 198
  ST2 193, 196, 197
prédicteur ouvert 176
prédicteur-correcteur 175
pression 133, 136, 166
processus
  lents 122, 123
  rapides 122, 123
protéines 57, 58, 194

Q

quadrupôles 114

R

rayon
  de covalence 22
  de troncature 174
  de van der Waals 22
  de voisinage 179
rayonnement électromagnétique 102, 145
rayons ioniques 24, 83
réarrangements conformationnels 257
récepteur 240
reconnaissance moléculaire 167, 251, 263
recouvrement 19
  de couches 247
régime
  hors d'équilibre 143
  hydrodynamique 123
  oscillatoire 123
régimes dynamiques 153

règles de glace 217
relation
de Clausius-Mosotti 106
du viriel 132
relaxation 123, 124, 142, 144
repliement des protéines 240, 253, 257
réseau connectif 239
résonance de liaison 236
rétroaction 167
réversibilité 181
rigidité partielle 177
rotation
restreinte 195
thermique 8, 10, 73, 117
rupture de liaison 221

S

saut de grenouille 176
savons 49
section efficace de diffusion 139
sel fondu 199
séparation au minimum 5
seuil de percolation 227
signaux électromagnétiques 264
simulation
numérique 159, 160, 245
stochastique 169, 177
sites 190
smectiques 40, 42
solutions d'électrolytes 81, 199, 244
solvatation ionique 80
sommation d'Ewald 200
spectre de puissance 150, 154
spectroscopie 145, 156
de RMN 93, 120, 148, 211
femtoseconde 99, 119, 120, 158
infrarouge 83, 119, 120, 211, 212, 213
Raman 83, 120, 148, 214, 235, 236
sphères dures 7, 21, 136, 186
stationnarité 144
structure de solvatation 87, 98
structures d'empilement compact 26
surfusion 220
surprises 185
susceptibilité 145, 154, 156
diélectrique 121
magnétique 149
systématique de Pauling 25
systèmes monoatomiques 186

T

taille 161, 174
taux d'acceptation 183
température 165, 181
temps
de relaxation 99, 100, 121, 253
de résidence 94, 96, 97
de solvatation 99, 100
tensioactifs 49
théorie
de la réponse linéaire 143, 153
de van der Waals 136
théories de perturbations 135
thérapie génique 59
thermochromes 39
transfert de charge 2, 208, 209
transfert intermembranaire 59
transitions de phases 34, 57
troncature sphérique 173, 174

U

ultraviolet 107

V

vésicules 46
vibrations
de point zéro 33
de réseau 32, 35
thermiques 32
viscosité 148, 230, 231
visible 107
visualisation 169
vitesses
angulaires 142, 146, 190
rotationnelles 146
volume
exclus 136, 137
moléculaire 23

Série Chimie dirigée par Georges Bram et Alain Fuchs

Alain Gerschel

Liaisons intermoléculaires

Les forces en jeu dans la matière condensée

Cet ouvrage traite des propriétés caractéristiques des milieux solides et liquides abordées par l'étude des forces intermoléculaires responsables de la cohésion et organisatrices de la dynamique dans les phases condensées.
Il décrit d'abord comment ces forces jouent, par leur diversité d'intensité, de portée et de symétrie, un rôle très sélectif quant aux configurations mutuelles adoptées par les atomes et les molécules dans les états solide, liquide et microorganisé de la matière.
Il montre ensuite la puissance d'analyse apportée par les techniques de modélisation sur ordinateur en présentant les principales méthodes en usage et quelques exemples de résultats importants dus aux simulations numériques.
La dernière partie rassemble la théorie, l'expérimentation et la modélisation pour expliquer les propriétés exceptionnelles de l'eau, constituant majeur des biofluides animaux et végétaux.
Cet ouvrage intéressera les étudiants de deuxième ou troisième cycle universitaire et ceux suivant un magistère de chimie ou de chimie physique, ainsi que les chercheurs.

Alain Gerschel est directeur de recherches au CNRS et enseigne à l'université Paris-Sud, Orsay. Ses travaux portent sur les mouvements moléculaires et les effets de mémoire au sein des liquides.

Collection dirigée par Michèle Leduc et Georges Bram

S A V O I R S A C T U E L S

InterÉditions / CNRS Éditions

Ces ouvrages, écrits par des chercheurs, reflètent des enseignements dispensés dans le cadre de la formation à la recherche. Ils s'adressent donc aux étudiants avancés, aux chercheurs désireux de perfectionner leurs connaissances ainsi qu'à tout lecteur passionné par la science contemporaine.

9 782729 603748

ISBN 2 7296 0374 3
ISBN 2 271 05251 3